



SKRIPSI

PENGARUH Mg TERHADAP INTERAKSI TiO_2 DAN BETANIN MELALUI STUDI EKSPERIMEN DAN KOMPUTASI UNTUK APLIKASI DYE-SENSITIZED SOLAR CELL (DSSC)

**NANIK ISMI OKTAVIANTI
NRP. 01211440000074**

**Dosen Pembimbing
Dr. Yuly Kusumawati, M.Si.**

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS ILMU ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018**



SCRIPT

THE EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL STUDIES OF THE Mg EFFECT TO THE TiO₂ AND BETANIN INTERACTION FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELL (DSSC) APPLICATION

**NANIK ISMI OKTAVIANTI
NRP. 01211440000074**

**Supervisor
Dr. Yuly Kusumawati, M.Si.**

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018**

**PENGARUH Mg TERHADAP INTERAKSI TiO_2 DAN
BETANIN MELALUI STUDI EKSPERIMEN DAN
KOMPUTASI UNTUK APLIKASI DYE-SENSITIZED
SOLAR CELL (DSSC)**

SKRIPSI

Disusun sebagai syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains
pada program studi S-1 Departemen Kimia
Fakultas Ilmu Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya

Oleh:

**NANIK ISMI OKTAVIANTI
NRP. 01211440000074**

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS ILMU ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018**

LEMBAR PENGESAHAN

PENGARUH Mg TERHADAP INTERAKSI TiO_2 DAN BETANIN MELALUI STUDI EKSPERIMEN DAN KOMPUTASI UNTUK APLIKASI DYE-SENSITIZED SOLAR CELL (DSSC)

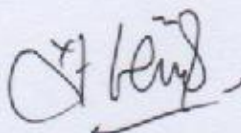
SKRIPSI

Oleh:

NANIK ISMI OKTAVIANI
NRP. 01211440000074

Surabaya, 27 Desember 2017

Menyetujui
Dosen Pembimbing



Dr. Yuly Kusumawati, M.Si.
NIP. 19810128 200812 2 003



Mengetahui,
Kepala Departemen Kimia

Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.
NIP. 19710616 199703 1 002

Bismillahirrahmanirrahim
Naskah ini saya persembahkan untuk
Bapak, Ibu, dan keluarga tercinta
Dr. Yuly Kusumawati, M.Si.
Seluruh Dosen dan Karyawan Kimia
Serta seluruh keluarga GALAXY

PENGARUH Mg TERHADAP INTERAKSI TiO_2 DAN BETANIN MELALUI STUDI EKSPERIMEN DAN KOMPUTASI UNTUK APLIKASI DYE-SENSITIZED SOLAR CELL (DSSC)

Nama : Nanik Ismi Oktavianti
NRP : 01211440000074
Departemen : Kimia
Dosen Pembimbing : Dr. Yuly Kusumawati, M.Si.

ABSTRAK

Pengaruh Mg terhadap interaksi betanin dan TiO_2 dipelajari melalui eksperimen dan komputasi. Pengaruh Mg terhadap interaksi betanin dan TiO_2 diamati melalui karakterisasi FTIR dan UV-Vis DR. Sementara itu, studi komputasi dilakukan melalui perhitungan dengan metode DFT untuk mengetahui ikatan betanin terhadap TiO_2 dan Mg- TiO_2 serta profil HOMO-LUMO terkait transfer elektron yang terjadi. Hasil UV-Vis DR menunjukkan bahwa jumlah betanin yang terserap dengan adanya Mg- TiO_2 tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan, sedangkan berdasarkan studi komputasi didapatkan ikatan betanin terhadap Mg- TiO_2 lebih kuat dibandingkan TiO_2 , dimana panjang ikatan betanin terhadap Mg- TiO_2 yaitu sebesar 2,160 Å dan terhadap TiO_2 sebesar 2,210 Å. Profil HOMO-LUMO menunjukkan bahwa dengan adanya Mg, pada posisi LUMO terlokalisasi di daerah TiO_2 yang menunjukkan transfer elektron mengarah pada TiO_2 . Hasil tersebut menunjukkan bahwa dengan adanya Mg transfer elektron lebih baik dibandingkan tanpa Mg pada senyawa betanin dan TiO_2 .

Kata Kunci: betanin, DSSC, Mg, TiO_2 , transfer elektron.

THE EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL STUDIES OF THE Mg EFFECT TO THE TiO₂ AND BETANIN INTERACTION FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELL (DSSC) APPLICATION

Name : Nanik Ismi Oktavianti
NRP : 01211440000074
Department : Chemistry
Supervisor : Dr. Yuly Kusumawati, M.Si.

ABSTRACT

The effect of Mg to the betanin and TiO₂ interactions has been studied through experiment and computation. The effect of Mg to the betanin and TiO₂ interactions was observed through FTIR and UV-Vis DR. Meanwhile, computational study was obtained using DFT calculation to observe betanin bond to TiO₂ and Mg-TiO₂, as well as HOMO-LUMO profile to observe the electron transfer. The results of UV-Vis DR showed that the amount of betanin absorbed in the presence of Mg-TiO₂ did not show any significant difference, whereas the computational study result showed that betanin bond to Mg-TiO₂ was stronger than TiO₂, wherein the bond length of betanin to Mg-TiO₂ was 2,160 Å and to TiO₂ was 2,210 Å. The HOMO-LUMO profile showed that the presence of Mg drive the LUMO position localized to the TiO₂. This indicate that electron transfer lead to TiO₂. These results show that electron transfer is better in the presence of Mg.

Keywords: betanin, DSSC, Mg, TiO₂, electron transfer.

KATA PENGANTAR

Alhamdulillahirabbil'alamin, puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga naskah Tugas Akhir yang berjudul “**Pengaruh Mg Terhadap Interaksi TiO₂ dan Betanin Melalui Studi Eksperimen dan Komputasi Untuk Aplikasi Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC)**” dapat diselesaikan dengan baik. Tulisan ini tidak akan terwujud dengan baik tanpa bantuan dan dukungan dari semua pihak, untuk itu penulis sangat berterima kasih kepada:

1. Dr. Yuly Kusumawati, M.Si., selaku dosen pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan serta kesabarannya dalam mengoreksi selama proses penyusunan naskah Tugas Akhir ini.
2. Prof. Dr. Taslim Ersam, M.S., selaku dosen wali yang selalu memberikan motivasi serta semangat.
3. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc., selaku Kepala Departemen Kimia atas fasilitas yang telah diberikan hingga naskah Tugas Akhir ini dapat terselesaikan.
4. Prof. Dr. Hadi Nur, Universiti Teknologi Malaysia, selaku pemegang lisensi Gaussian 09.
5. Kak Izzati, Universiti Teknologi Malaysia, yang telah membantu menyelesaikan permasalahan dalam komputasi.
6. Bapak, Ibu, dan keluarga saya yang selalu memberi dukungan, doa, serta semangat tiada henti.
7. Teman-teman GALAXY atas segala bentuk bantuan dan dukungannya.

Semua pihak yang telah membantu yang tidak mungkin penulis sebutkan satu persatu. Semoga naskah ini dapat memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, 22 Desember 2017

Penulis

DAFTAR ISI

COVER	i
HALAMAN JUDUL	ii
KATA PENGANTAR	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Manfaat Penelitian	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 Sintesis dengan Metode Hidrotermal	7
2.2 Sel Surya Berpemeka Zat Warna	8
2.3 Titanium Dioksida (TiO ₂).....	18
2.4 Doping Logam terhadap TiO ₂	20
2.5 Pigmen Betalain.....	24
2.6 Karakterisasi yang Dilakukan	25
2.6.1 <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)	25
2.6.2 <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR)	28
2.6.3 UV-Vis	31
2.7 Teori-Teori Pada Metode Komputasi	33
2.7.1 Kimia Kuantum	33
2.7.2 DFT (<i>Density Functional Theory</i>)	36
2.8 Model dalam Kimia Komputasi	38
2.8.1 Kimia Komputasi	38
2.8.2 Basis Set	39
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	41
3.1 Eksperimen.....	41
3.1.1 Alat dan Bahan	41

3.1.2	Sintesis TiO_2 dan Mg-TiO_2	41
3.1.3	Pembuatan Film TiO_2 dan Mg-TiO_2	42
3.1.4	Pelapisan Lapisan TiO_2 dan Lapisan Mg-TiO_2 dengan Zat Warna Betanin	42
3.1.5	Analisa Lapisan TiO_2 dan Mg-TiO_2	42
3.2	Komputasi	43
3.2.1	Peralatan.....	43
3.2.2	Metode Kerja.....	43
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN		45
4.1	Eksperimen.....	45
4.1.1	Sintesis TiO_2 dan Mg-TiO_2 dengan Metode Hidrotermal	45
4.1.2	Pencelupan TiO_2 dan Mg-TiO_2 pada Betanin	46
4.1.3	XRD	47
4.1.4	FTIR	48
4.1.5	UV-Vis	51
4.2	Komputasi	53
4.2.1	Optimasi Geometri Betanin Pada TiO_2 dan Mg-TiO_2	53
4.2.2	Profil HOMO-LUMO Betanin terhadap TiO_2 dan Mg-TiO_2 terkait Transfer Elektron	56
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....		59
5.1	Kesimpulan.....	59
5.2	Saran	59
DAFTAR PUSTAKA		61
LAMPIRAN.....		77

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	<i>Autoclave</i> (baja dan tabung teflon)	8
Gambar 2.2	Skema DSSC	9
Gambar 2.3	Struktur Dasar DSSC.....	10
Gambar 2.4	Skema/posisi energi pada komponen DSSC	11
Gambar 2.5	Skema Diagram Energi Insulator, Semikonduktor, dan Logam.....	16
Gambar 2.6	Diagram Energi Beberapa Semikonduktor	17
Gambar 2.7	Struktur Kristal TiO ₂ : (a) Rutil, (b) Anatase	20
Gambar 2.8	Struktur Pigmen Betalain.....	25
Gambar 2.9	Skema difraksi sinar-x berdasarkan hukum Bragg	27
Gambar 2.10	Difraktogram nanokristal TiO ₂ anatase dengan sintesis hidrotermal pH 10	27
Gambar 2.11	Spektra FTIR Betanin yang Diekstrak dari <i>Beetroot</i> menggunakan Etanol	29
Gambar 2.12	Spektra FTIR TiO ₂ yang dikalsinasi pada suhu 500°C	29
Gambar 2.13	Spektra FTIR nanokomposit <i>rod</i> MgO/TiO ₂ pada suhu 500°C	30
Gambar 2.14	Skema Rangkaian Alat Spektrofotometer UV-Vis	33
Gambar 4.1	(a) TiO ₂ dan TiO ₂ betanin; (b) Mg-TiO ₂ dan Mg- TiO ₂ betanin	47
Gambar 4.2	Difraktogram (a) TiO ₂ , (b) Mg-TiO ₂	48
Gambar 4.3	Spektra FTIR (a) TiO ₂ ; (b) TiO ₂ betanin; (c) Mg- TiO ₂ betanin	50
Gambar 4.4	Spektra UV-Vis Betanin.....	51
Gambar 4.5	Spektra UV-Vis DR (a) TiO ₂ ; (b) Mg-TiO ₂ ; (c) Mg-TiO ₂ betanin; (d) TiO ₂ betanin	52
Gambar 4.6	Struktur Optimasi (a) betanin, (b) TiO ₂ , (c) Mg- TiO ₂	54
Gambar 4.7	Struktur Optimasi (a) TiO ₂ betanin, (b) Mg-TiO ₂ betanin	55
Gambar 4.8	Profil (a) HOMO TiO ₂ ; (b) LUMO TiO ₂	56
Gambar 4.9	Profil (a) HOMO Mg-TiO ₂ ; (b) LUMO Mg-TiO ₂	57

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Penelitian terkait Zat Warna Alam pada DSSC	13
Tabel 2.2	Penelitian terkait doping logam terhadap TiO_2	22
Tabel 2.2	(lanjutan) Penelitian terkait doping logam terhadap TiO_2	23
Tabel 2.3	Panjang gelombang absorpsi maksimum, absorptivitas molar, pK_{a1} dan pK_{a2} dari pigmen betalain	24
Tabel 4.1	Data Panjang Gelombang Sampel di Daerah Ultraviolet dan Sinar Tampak	53

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia terletak pada 6°LU - 11°LS dan 95° - 141°BT (DEN, 2012) yang menyebabkan berada pada kawasan beriklim tropis. Sehingga, negara Indonesia terkena sinar matahari sepanjang tahun dengan energi panas matahari sekitar $4,8 \text{ kWh/m}^2$.hari atau setara dengan 112.000 GWp (DEN, 2016). Hal ini menunjukkan bahwa Indonesia merupakan salah satu negara yang berpotensi untuk mengembangkan energi yang bersumber dari sinar matahari, salah satunya yaitu dengan memanfaatkannya sebagai sel surya.

Sel surya merupakan bentuk pemanfaatan energi matahari untuk menghasilkan energi listrik dengan cara mengkonversi cahaya foton dari energi cahaya matahari menjadi elektron melalui prinsip efek fotolistrik (Ananth, dkk., 2015). Mengubah energi matahari menjadi energi listrik adalah sebuah tantangan yang besar. Ribuan penelitian telah dilakukan untuk mempelajari berbagai teori dan penggunaan sel surya (Hagfeldt, A., dkk., 2010; Roose, B., dkk., 2015; Zhang, J., dkk., 2016; Prabavathy, N., dkk., 2017). Salah satu metode/prosedur untuk mengkonversi energi matahari tersebut adalah sel surya tersensitisasi zat warna (DSSC= *Dye Sensitized Solar Cell*).

DSSC merupakan salah satu energi alternatif yang menarik perhatian karena harganya yang relatif murah, proses pembuatan yang sederhana, nontoksitas dan efisiensi konversi energi yang tinggi (Liu, dkk., 2013). Adapun komponen utama dalam DSSC yaitu fotoelektroda, zat warna, elektrolit, dan elektroda pembalik (Ananth, dkk., 2014). Semikonduktor pada DSSC merupakan komponen utama yang memiliki peran penting dalam menentukan

performa DSSC (Geetha, dkk., 2013). Sampai saat ini, kebanyakan fotoanoda dibuat dari film titanium dioksida (TiO_2) yang didepositkan pada kaca TCO (*Transparent Conductive Oxide*) dan disensitisasi dengan molekul zat warna (Calogero, dkk., 2012). Material TiO_2 umum digunakan karena menunjukkan kestabilan kimia dan kemampuan transport muatan yang sangat baik serta sangat menjanjikan untuk material elektroda semikonduktor DSSC (Liu, dkk., 2013). Akan tetapi, TiO_2 hanya mengadsorpsi energi foton pada daerah ultraviolet dengan kisaran panjang gelombang 290-400 nm (Grätzel dan Gerfin, 1997) yang menunjukkan bahwa respon TiO_2 terhadap cahaya matahari sangat rendah karena hanya 5% dari cahaya matahari yang dipancarkan pada daerah ultraviolet (Yates, dkk., 1995). Sehingga, untuk memperbesar spektrum penyerapan cahaya matahari dari TiO_2 pada daerah sinar tampak, maka disensitisasi dengan zat warna.

Zat warna untuk DSSC dapat dibagi menjadi 2 yaitu dari senyawa kompleks logam dan pewarna organik. Akan tetapi, arah pengembangan DSSC saat ini tidak hanya terfokus pada pencarian perangkat dengan efisiensi tinggi, tetapi juga dalam bentuk penemuan bahan komponen yang murah, terutama dengan memanfaatkan potensi alam yang ada (Shahid, dkk., 2013), salah satunya yaitu dengan menggunakan zat warna alami. Keuntungan dari zat warna alami yaitu lebih mudah dan murah untuk memproduksi, memiliki koefisien ekstingsi molar tinggi yang menunjukkan bahwa sifat penangkapan cahaya sangat efisien, dan memiliki kemungkinan untuk menyesuaikan sifat yang diinginkan dengan memasukkan substituen yang tepat (Le Bahers, dkk., 2014; Ham dan Kim, 2010). Berbagai studi telah dilakukan untuk menggunakan zat warna alami sebagai pemeka dalam DSSC (Shahid, dkk., 2013; Ludin, dkk., 2014; Rapsomanikis, dkk.,

2016), tetapi sampai saat ini belum menunjukkan hasil yang baik karena efisiensi yang diperoleh rata-rata masih sekitar dan dibawah 1% (Narayan, 2012). Telah dilaporkan efisiensi satu perangkat DSSC yang menggunakan zat pemeka ekstrak klorofil adalah 0,86% (Ardianto, dkk, 2015). Penelitian lain yang dilaporkan baru-baru ini menyebutkan bahwa perangkat DSSC menggunakan zat pemeka yang berasal dari kulit buah dabi atau kembayau (*Canarium odontophyllum*) dapat mencapai 1,43% (Lim, A., dkk, 2015). Selanjutnya, dengan metode ko-sensitisasi berlapis antara zat warna dari kulit buah kambayau dengan bunga soka dapat diperoleh efisiensi 1,55% (Kumara, N. R. T, dkk, 2013). Efisiensi tertinggi perangkat DSSC dengan menggunakan zat warna alami adalah perangkat DSSC yang dibuat oleh Calogero, G., dkk. Mereka menggunakan zat warna yang mengandung betalain yang diekstrak dari buah *Sicilian prickly pear*. Efisiensi yang diperoleh mencapai 2,06% (Calogero, G, dkk., 2012). Akan tetapi, TiO_2 yang disensitisasi dengan zat warna alami akan menyebabkan mudahnya terjadi degradasi zat warna pada permukaan TiO_2 karena sifatnya yang fotokatalis (Seymour dan Cheng, 1986), sehingga perlu dilakukan suatu teknik untuk melindungi lapisan TiO_2 agar tidak berinteraksi langsung dengan zat warna, salah satunya yaitu dengan melakukan doping terhadap TiO_2 . Doping pada TiO_2 bertujuan untuk memodifikasi struktur kristal TiO_2 sehingga mengubah posisi pita, konduktivitas, dan sifat transport (Cheng, dkk., 2016).

Berbagai penelitian telah dilakukan terkait doping pada TiO_2 dalam DSSC (Duan, dkk., 2012; Geetha, dkk., 2013; Ako, dkk., 2015; Lin, dkk., 2017). Penelitian yang pernah dilakukan yaitu oleh Geetha dkk dengan didoping logam Cr menggunakan metode *sol-gel* didapatkan efisiensi sebesar 5,02% (Geetha, dkk., 2012). Selanjutnya, penelitian oleh D'Souza dkk dengan logam

Nd menggunakan metode *solid state* didapatkan efisiensi sebesar 6,19% (D'Souza, dkk., 2016). Penelitian oleh Lin dkk menggunakan karbon dengan metode hidrotermal didapatkan efisiensi sebesar 6,9% (Lin, dkk., 2017). Sedangkan penelitian oleh Liu menggunakan Mg dengan metode hidrotermal didapatkan efisiensi sebesar 7,12% (Liu, 2014). Sehingga, Mg dijadikan dopan pada TiO_2 karena sangat berpotensi untuk meningkatkan kinerja DSSC.

Berdasarkan pemaparan tersebut, maka pada penelitian ini dilakukan sintesis TiO_2 yang didoping Mg melalui metode hidrotermal dengan disensitisasi oleh zat warna betanin yang dapat diaplikasikan pada sel surya DSSC dan dianalisa dengan XRD untuk mengetahui kekristalan TiO_2 dan Mg- TiO_2 hasil sintesis, FTIR untuk mempelajari perubahan gugus fungsional TiO_2 dan Mg- TiO_2 terhadap betanin, UV-Vis untuk mengetahui serapan lapisan pada rentang UV-Vis. Selain dilakukan penelitian melalui eksperimen, juga dilakukan analisa dengan metode komputasi untuk mengetahui ikatan betanin terhadap TiO_2 dan Mg- TiO_2 serta transfer elektron yang terjadi.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan pemaparan latar belakang, maka yang menjadi rumusan permasalahan pada penelitian ini yaitu pengaruh Mg terhadap absorpsi dan sifat elektronik betanin pada TiO_2 , terutama yang mendukung pada aplikasi DSSC.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk memperbaiki sifat elektronik TiO_2 yang disensitisasi menggunakan zat warna betanin dengan adanya penambahan Mg, terutama untuk diaplikasikan pada DSSC melalui studi eksperimen dan komputasi.

1.4 Manfaat Penelitian

Adapun manfaat pada penelitian ini yaitu:

- a. Memberikan alternatif mengatasi rendahnya kinerja DSSC berbasis TiO_2 yang tersensitisasi zat warna alami terutama betanin.
- b. Memberikan peluang bagi zat warna alami untuk dapat digunakan sebagai zat sensitisasi pada DSSC.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sintesis dengan Metode Hidrotermal

Metode hidrotermal merupakan metode yang melibatkan penggunaan air sebagai media pelarut pada temperatur dan tekanan yang tinggi dengan tujuan untuk mengubah struktur kristal dan juga membentuk material nanostruktur. Metode ini dilakukan dengan menggunakan tekanan uap dan temperatur diatas titik didih normal yang bertujuan untuk mempercepat reaksi antar zat padat dan dapat digunakan untuk pembentukan/pertumbuhan kristal tunggal (West, 1984). Kelebihan menggunakan metode hidrotermal yaitu dapat dilakukan pada temperatur yang rendah, biaya relatif murah dan ramah lingkungan/bebas polusi (karena dilakukan pada sistem tertutup), serta memiliki ukuran yang seragam (Zhang, dkk., 2003). Selain itu, prosesnya sederhana, tingkat dispersi lebih tinggi, kontrol nukleasi yang lebih baik, tingkat reaksi yang tinggi, serta kemudahan dalam mengontrol bentuk (Pujianto, 2009). Material hasil sintesis melalui metode hidrotermal juga lebih homogen karena prosesnya terjadi secara perlahan-lahan (Yanagisawa dan Ovenstone, 1999).

Pertumbuhan kristal dengan metode hidrotermal terjadi dalam sebuah alat yang terbuat dari tabung baja yang disebut *autoclave*. Pada umumnya, alat ini berbentuk tabung silinder yang berdinding tebal dengan tujuan agar tahan terhadap temperatur tinggi dan tekanan dalam periode tertentu. *Autoclave* harus inert terhadap larutan untuk mencegah terjadinya reaksi antara dinding dan bagian yang dimasukkan ke dalamnya. Selain itu, juga harus diperhatikan apabila zat yang dimasukkan bersifat korosi. Untuk mencegah terjadinya korosi, pada umumnya *autoclave* diberi

tambahan berupa *protective insert*. Bagian ini dapat terbuat dari tembaga, emas, perak, titanium, kaca, kuarsa, atau teflon tergantung temperatur yang akan digunakan (Yuwono, dkk., 2004). Adapun gambar *autoclave* dapat dilihat pada Gambar 2.1.

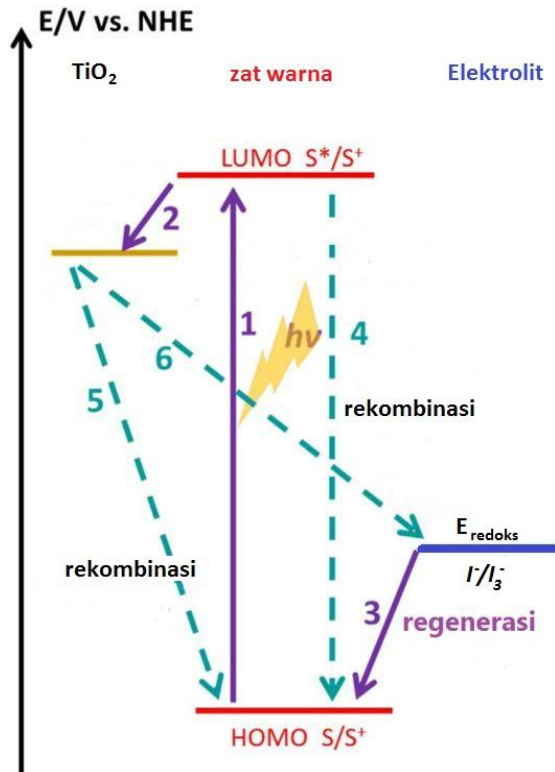


Gambar 2.1 *Autoclave* (baja dan tabung teflon)

2.2 Sel Surya Berpemeka Zat Warna

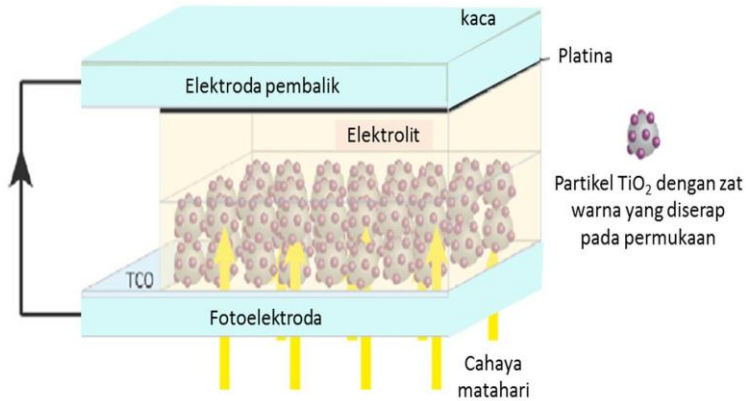
Terdapat berbagai jenis sel surya yang dikembangkan hingga saat ini, salah satunya yaitu sel surya berpemeka zat warna yang lazim disebut DSSC (*Dye Sensitized Solar Cell*). DSSC “klasik” pertama kali ditemukan oleh Michael Grätzel dan Brian O’Regan pada tahun 1991 di École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Swiss. DSSC merupakan salah satu perangkat yang digunakan untuk mengkonversi cahaya menjadi listrik (O’Regan dan Grätzel, 1991). Agar proses konversi itu terjadi, DSSC membutuhkan zat warna yang berperan sebagai pemeka untuk menyerap cahaya matahari, material semikonduktor yang menampung elektron hasil eksitasi zat warna dan mentransfernya ke penghubung bagian depan. Kemudian, muatan harus mencapai elektroda pembalik dan zat warna yang teroksidasi diregenerasi oleh pasangan redoks yang terlarut dalam larutan elektrolit

(Apriliani dan Kusumawati, 2017). Gambaran umum terkait proses yang terjadi pada DSSC ditunjukkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Skema DSSC (Kumara, dkk., 2017)

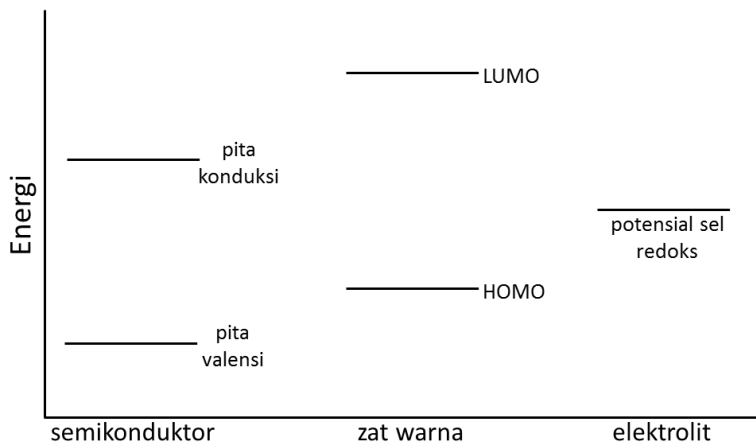
DSSC terdiri dari lima komponen, yaitu: (1) zat warna pemeka (*dye sensitizier*), (2) TCO (*Transparent and Conductive Oxide*), (3) semikonduktor, (4) elektroda pembalik, dan (5) elektrolit. Struktur dasar DSSC yang telah dirancang oleh banyak peneliti ditampilkan dalam Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Struktur Dasar DSSC (Nazeeruddin, dkk., 2011)

1. *Dye sensitizer* (Zat Warna Pemeka)

Dye sensitizer harus memenuhi beberapa persyaratan agar mendapatkan performa DSSC yang baik, yaitu (i) idealnya, mampu menyerap semua cahaya matahari mulai dari panjang gelombang dekat IR hingga mencapai 920 nm, (ii) secara struktur harus memiliki gugus fungsi yang mampu mengikat zat warna ke permukaan semikonduktor, yang secara umum gugus karboksilat atau fosfonat, (iii) harus memiliki energi *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO) diatas pita konduksi dari semikonduktor untuk menjamin terjadinya injeksi elektron, (iv) posisi energi *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) harus berada dibawah potensial redoks dari elektrolit, dan (v) memiliki stabilitas yang baik. Jika zat warna masih memiliki performa yang baik setelah 10^8 putaran, hal tersebut sama dengan 20 tahun stabil untuk menyerap cahaya matahari (Hagfeldt, dkk., 2010; Jena, dkk., 2012). Adapun skema/posisi energi pada komponen DSSC ditunjukkan pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Skema/posisi energi pada komponen DSSC

Zat warna untuk DSSC dapat dibagi menjadi 2 jenis, yaitu (i) senyawa kompleks logam seperti ruthenium, osmium, besi atau kompleks berbasis seng, dan (ii) pewarna organik diantaranya indolin, kumarin, atau *carbazole*. Mathew dkk telah berhasil menyiapkan sel dengan efisiensi sebesar 13% menggunakan zat warna kompleks seng-porpirin (Mathew, dkk., 2014).

Penelitian dari sifat elektronik zat warna pada DSSC sangat penting untuk mengetahui perilaku eksitasi elektronik yang terkait dengan struktur molekulnya. Transfer muatan intramolekuler yang efisien dibutuhkan untuk performa sel yang baik (Kusumawati, 2015).

Keuntungan menggunakan pewarna organik dibandingkan senyawa kompleks logam yaitu (i) lebih mudah dan lebih murah untuk memproduksi, (ii) memiliki koefisien ekstingsi molar yang lebih tinggi yang menunjukkan bahwa sifat penangkapan cahaya yang sangat efisien, dan (iii) memiliki kemungkinan untuk menyesuaikan sifat yang diinginkan dengan memasukkan

substituen yang tepat (Le Bahers, dkk., 2014; Ham dan Kim, 2010). Akan tetapi, pewarna organik juga memiliki kelemahan, yaitu agregasi dari molekul yang mungkin terjadi (Kim, dkk., 2013). Untuk mengatasinya, yaitu dengan menambahkan agen anti-agregasi seperti asam *chenodeoxycholic* (CDA). Agen ini akan teradsorpsi pada permukaan semikonduktor, sehingga jarak antar zat warna menjadi lebih panjang dan dapat membatasi agregasi antarmolekul. Berdasarkan prinsip kerjanya, dapat disebut juga dengan “*co-adsorbent agent*”. Magne dkk telah meneliti serangkaian asam lemak sebagai *co-adsorbents* yang menunjukkan bahwa asam oktanoat memiliki performa yang lebih baik dibandingkan CDA ketika dikombinasi dengan pewarna indolin berbasis ZnO untuk DSSC (Magne, dkk., 2012). Kelemahan yang lain dari pewarna organik yaitu miskin elektron pada sifat konversi listrik dari D- π -A (donor- π -akseptor) molekul organik. Adanya molekul penarik elektron yang kuat dekat dengan gugus pengikat menyebabkan efek muatan yang terjebak dapat menginduksi rekombinasi elektron. Fenomena tersebut diatasi dengan memasukkan π -*bridge* pada molekul, untuk mendapatkan struktur D- π -A- π -A. Hal ini meningkatkan efisiensi konversi foton-elektron dari 20% menjadi 90% (Haid, dkk., 2012; Kim, dkk., 2013).

Ko-sensitisasi dari dua atau lebih zat warna merupakan strategi lain untuk meningkatkan performa DSSC. Dengan menggunakan dua atau lebih zat warna yang memiliki rentang panjang gelombang absorpsi maksimum yang berbeda, maka spektrum absorpsi sistem akan menjadi lebih luas dan *panchromatic*. Sehingga, efisiensi penangkapan cahaya akan meningkat (Magne, dkk., 2013b).

Adapun beberapa penelitian terkait zat warna alam DSSC ditunjukkan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Penelitian terkait Zat Warna Alam pada DSSC

Tanaman	Pelarut	Pigmen	Efisiensi (%)	Peneliti
Cladode (<i>Opuntia ficus-indica</i>)	Etanol absolut	Klorofil	0,740	Ganta, D., dkk., 2017
<i>Amaranthus tricolour</i> L.	Etanol	Klorofil	0,53	Ramanarayanan, R., dkk., 2017
Kunyit kering (<i>Curcuma longa</i> L.)	Metanol (pH 3,5)		0,287	Ruhane, dkk., 2017
<i>Beetroot</i>	Etanol	Betanin	1,3	Sathyajothi, dkk., 2017
<i>Ixora coccinea</i>	Etanol 70%	Antosianin	0,76	Lim, dkk., 2016
Buah Siahkooti	Etanol absolut	Antosianin	0,32	Mozaffari, dkk., 2015
<i>Consolida ajacis</i>	Etanol	Antosianin	0,6	Hamadanian, dkk., 2014
<i>Sicilian prickly pear</i>	Etanol	Betalain	2,06	Calogero, dkk., 2012

2. Transparent and Conductive Oxide (TCO)

TCO yang terlapis kaca berfungsi sebagai substrat untuk meletakkan fotoanoda dan elektroda pembalik. Dalam pengaplikasiannya, TCO harus transparan (transmitan > 80%) dan konduktif (resistan $<10^{-3} \Omega \text{ cm}$). Dua jenis TCO yang paling sering digunakan dalam DSSC adalah (i) ITO (*indium tin oxide*) yang tersusun dari 90 wt % In_2O_3 ; 10 wt% SnO_2 ; dan (ii) FTO

(*fluorine doped tin oxide*) (Magne, 2012). Sima dkk telah mempelajari pengaruh jenis TCO yang digunakan dalam DSSC dan hasilnya menunjukkan bahwa sel yang menggunakan FTO sebagai substrat memiliki efisiensi 9,6% dimana jauh lebih tinggi daripada ITO yang hanya mencapai 2,24%. Performa yang luar biasa dari FTO ini dikarenakan resistivitas FTO yang lebih kecil daripada ITO ($8,5 \Omega/\text{sq}$ vs $18 \Omega/\text{sq}$). Selain itu, resistivitas FTO lebih stabil terhadap termal. Resistivitasnya tidak berubah setelah perlakuan pemanasan pada 450°C , sementara resistivitas ITO meningkat hingga $52 \Omega/\text{sq}$ dengan perlakuan yang sama (Sima, dkk., 2010).

Sayangnya, FTO merupakan material yang rapuh. Kerapuhan material tersebut membatasi penggunaannya (Jena, dkk., 2012). DSSC yang fleksibel penting dalam pengaplikasiannya untuk membuat sel mudah ditanamkan dalam bangunan ataupun peralatan elektronik seperti komputer atau telepon genggam. Selain itu, DSSC yang fleksibel juga penting dalam permasalahan fabrikasi, untuk mewujudkan produksi skala besar (Weerasinghe, dkk., 2013). Material lain seperti logam, karbon, plastik atau polimer yang lain telah diteliti untuk diterapkan dalam rangka membuat DSSC yang fleksibel (Kusumawati, 2015).

3. Semikonduktor

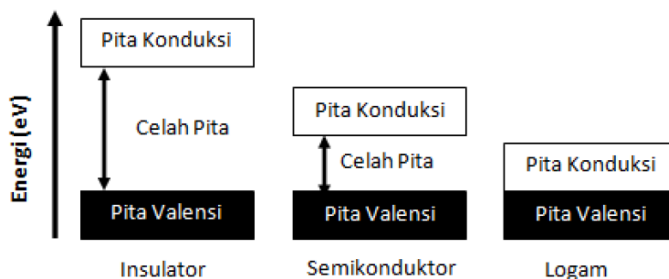
Semikonduktor oksida berperan penting dalam DSSC yang berfungsi untuk menerima elektron dari zat warna yang tereksitasi yang menempel pada permukaan dan berperan sebagai material pentransport elektron yang memastikan transfer elektron menuju bagian depan dari sel surya. Untuk memahami alasan mengapa celah pita semikonduktor yang lebar digunakan pada fotoanoda DSSC, salah satunya harus digambarkan sifat elektronik dari material (Kusumawati, 2015).

Berdasarkan konduktivitas listriknya, material padatan dibagi menjadi 3 kategori yaitu insulator, semikonduktor dan konduktor. Sifat konduktivitas dari ketiga material tersebut dapat dijelaskan dengan menjabarkan sifat elektronik padatan. Pertama, dilihat dari skala atomik. Setiap atom memiliki orbital atom yang dipenuhi dengan elektron dan lainnya kosong. Orbital yang terisi elektron memiliki energi yang lebih rendah jika dibandingkan dengan yang kosong. Orbital terisi yang memiliki energi tertinggi disebut HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) dan yang lain yaitu bagian yang kosong memiliki energi terendah disebut LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Dalam kasus material padat ada atom dengan jumlah yang banyak. Sebagai konsekuensinya, kulit terluar, sub-kulit dan gabungan orbital, menyediakan lebih banyak dari tingkat energi yang tersedia, kemudian akhirnya membentuk pita energi yang kontinu. Sehingga HOMO pada suatu atom menjadi pita valensi pada padatan, sedangkan LUMO menjadi pita konduksi. Pada beberapa padatan, ada jarak antara pita konduksi dan pita valensi yang disebut dengan jarak pita (*band gap*). Hal tersebut disebut juga dengan pita terlarang dimana tidak ada kemungkinan untuk menemukan elektron. Informasi mengenai tingkat energi pada material padatan dapat ditampilkan pada diagram energi (Kusumawati, 2015).

Gambar 2.5 menunjukkan diagram energi dari insulator, semikonduktor dan konduktor. Jarak pita pada insulator merupakan yang terbesar, diatas 6 eV pada temperatur ruang. Hal ini mengindikasikan bahwa energi diatas nilai tersebut harus ditransfer oleh elektron tereksitasi dari pita valensi menuju pita konduksi. Kebalikannya, material konduktor tidak memiliki jarak pita dan pita konduksinya sebagian terisi. Semikonduktor memiliki sifat elektronik intermediet diantara insulator dan

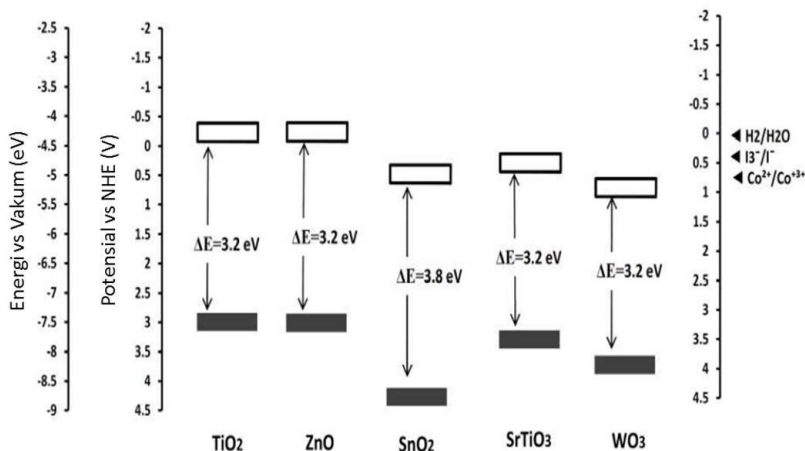
konduktor. Semikonduktor yang paling sering digunakan adalah germanium yang memiliki energi jarak pita 0,72 eV dan silikon yang memiliki energi jarak pita 1,1 eV (Sharma, 1996). Energi jarak pita untuk semikonduktor oksida umumnya sedikit lebih besar, contohnya $\text{TiO}_2 = 3,2\text{-}3,4$ eV; $\text{ZnO} = 3,2$ eV dan $\text{SnO}_2 = 3,8$ eV (Gong, dkk., 2012).

Semikonduktor banyak digunakan dalam perangkat elektronik karena sifat elektroniknya yang unik. Konduktivitasnya dapat dikontrol dengan menerapkan energi tertentu yang sesuai dengan energi jarak pitanya. Dalam hal perangkat sel surya fotovoltaik, energi cahaya matahari merupakan sumber untuk menghasilkan energi listrik. Perkembangan DSSC dimotivasi dengan mengganti sel surya silika dengan solar sel yang lebih murah. TiO_2 anatase telah dipilih sebagai jantung dari DSSC karena harganya yang murah, ketersediaannya, stabilitas kimia dan kemampuan adsorpsinya. Namun, sifat elektronik dari material ini memiliki keterbatasan dalam pengaplikasiannya karena energi jarak pita TiO_2 (sekitar 3,2 eV) yang hanya cocok untuk penyerapan sinar UV, yang mewakili hanya ~5% dari spektrum matahari. Untuk memperluas rentang spektra absorpsi terhadap spektrum matahari, maka TiO_2 disensitisasi dengan zat warna (Kusumawati, 2015).



Gambar 2.5 Skema Diagram Energi Insulator, Semikonduktor, dan Logam (Kusumawati, 2015)

Selain TiO_2 , ada semikonduktor lain yang memiliki potensi untuk digunakan karena sifat elektroniknya mirip dengan TiO_2 . Gambar 2.6 menunjukkan diagram energi dari semikonduktor alternatif bersama tingkat energi dari beberapa pasangan redoks (Gong, dkk., 2012). ZnO merupakan semikonduktor yang paling banyak diteliti setelah TiO_2 (Kusumawati, 2015).



Gambar 2.6 Diagram Energi Beberapa Semikonduktor (Gong, dkk., 2012)

4. Elektroda Pembalik

Pada DSSC, elektroda pembalik memfasilitasi reaksi reduksi spesi kumparan teroksidasi. Seperti yang telah disebutkan dalam bagian TCO sebelumnya, khususnya FTO, secara sederhana digunakan sebagai elektroda pembalik setelah diaktivasi dengan endapan dari suatu katalis. Katalis yang paling sering digunakan adalah Platina (Pt) (Jena, dkk., 2012). Pt disimpan dalam substrat dengan *thermal annealing* suatu garam, elektrodeposisi atau deposisi uap. Untuk membatasi biaya, sejumlah kecil Pt disimpan, biasanya sekitar $5 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Hagfeldt, dkk., 2010).

Banyak material yang telah diteliti untuk menggantikan Pt seperti material karbon (grafit (Roy-Mayhew, dkk., 2010) atau *nano-tube* karbon (Hashmi, dkk., 2014)), polimer penghantar (seperti Poli(3,4-etilendioksitiopen)(PEDOT)) atau kobalt sulfida yang memiliki sifat katalitik yang baik. Bahkan jika performanya tidak sebaik Pt, tetapi penggunaannya secara ekonomis lebih menjanjikan (Hagfeldt, dkk., 2010).

5. Elektrolit

Elektrolit pada DSSC terdiri dari pasangan redoks dan aditif yang terlarut dalam pelarut organik. Komponen paling penting dari elektrolit adalah pasangan redoks. Peran pasangan redoks adalah untuk meregenerasi zat warna yang teroksidasi dengan menyediakan sebuah elektron. I_3^-/I^- adalah pasangan redoks paling terkenal yang digunakan dalam DSSC sejak hasil rintisan oleh O'Regan dan Grätzel pada tahun 1991 (O'Regan dan Grätzel, 1991). Keuntungan utamanya terdapat pada kinetika reduksi yang lambat dari I_3^- dan reaksi parasit rekombinasi yang lambat (Gong, dkk., 2012). Bahkan, I_3^-/I^- hampir memenuhi kebutuhan utama dari komponen elektrolit yaitu potensial redoks harus di atas tingkat HOMO dari zat warna, regenerasi secara efisien zat warna, konduktivitas tinggi ($\sim 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$), mudah menembus ke dalam pori fotoanoda, kontak yang baik antara fotoanoda dan elektroda pembalik. Bahkan, tidak menyebabkan desorpsi zat warna dari fotoanoda, tidak merusak segel sel dan memiliki stabilitas kimia dan termal yang baik (Boschloo dan Hagfeldt, 2009; Jena, dkk., 2012).

2.3 Titanium Dioksida (TiO_2)

TiO_2 dapat dijadikan sebagai salah satu semikonduktor pada DSSC yang bersifat fotokatalis. Adapun keunggulan TiO_2 yaitu:

(i) mempunyai energi celah pita (*band gap*) yang sesuai untuk proses fotokatalis, sehingga memudahkan terjadinya eksitasi elektron ke pita konduksi dan pembentukan *hole* pada pita valensi saat diinduksikan cahaya ultraviolet; (ii) secara umum memiliki aktivitas fotokatalis yang lebih tinggi dibandingkan dengan fotokatalis lain seperti ZnO, CdS, WO₃, dan SnO₂; (iii) mampu menyerap sinar ultraviolet dengan baik; (iv) memiliki kestabilan kimia dalam interval pH yang besar (0 sampai 14); (v) tahan terhadap fotodegradasi; (vi) bersifat inert dan tidak larut dalam reaksi, baik secara biologis maupun kimia; (vii) tidak beracun; (viii) memiliki kemampuan oksidasi yang tinggi; dan (xi) relatif murah (Seymour dan Cheng, 1986).

TiO₂ berupa padatan ionik yang terdiri dari Ti⁴⁺ dan O²⁻ dalam konfigurasi oktahedron. Padatan ini memiliki 11 bentuk polimorf, dan dari sebelas polimorf tersebut tiga diantaranya terdapat di alam dan bersifat stabil yaitu rutil, anatase dan brookite (Sutrisno, 2009).

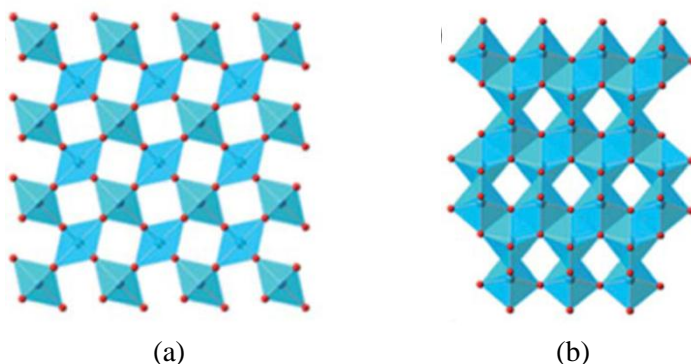
Rutil merupakan salah satu bentuk polimorf TiO₂ yang cenderung lebih stabil pada suhu tinggi sehingga polimorf ini sering ditemukan dalam batuan *igneous* (beku karena pengapian). Rutil mempunyai sistem kristal tetragonal dan memiliki energi celah pita 3,0 eV (Grant., 1959).

Anatase merupakan bentuk polimorf TiO₂ yang cenderung lebih stabil pada suhu rendah. Bentuk kristal anatase terjadi pada pemanasan TiO₂ serbuk mulai dari temperatur 120-500°C (Ollis dan Elkabi, 1993). Struktur anatase memiliki energi celah pita sebesar 3,2 eV yang setara dengan energi gelombang sinar UV dengan panjang gelombang 388 nm. Anatase mempunyai sistem kristal tetragonal (Asahi, dkk., 2001).

Brookite sangat sulit diamati karena tidak stabil dan umumnya hanya terdapat dalam mineral. Brookite memiliki

struktur kristal orthorombik dan memiliki energi celah pita sebesar 3,4 eV (Tang, dkk., 1994).

Berbeda dengan struktur anatase dan rutil, struktur kristal brookite sulit untuk dipreparasi, sehingga hanya struktur kristal rutil dan anatase yang umum digunakan (Rahman, 2008). Struktur anatase memiliki kemampuan yang lebih baik dari segi kereaktifan dibandingkan dengan struktur rutil (Nuida, dkk., 2004). Struktur anatase merupakan bentuk yang paling sering digunakan karena memiliki luas permukaan serbuk yang lebih besar serta ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan dengan struktur rutil (Rahman, 2008). Adapun struktur anatase dan rutil dapat dilihat pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Struktur Kristal TiO₂: (a) Rutil, (b) Anatase (Kumar dan Rao, 2014)

2.4 Doping Logam terhadap TiO₂

TiO₂ merupakan semikonduktor yang mempunyai energi celah pita (E_g) 3-3,2 eV dan bersifat transparan di daerah sinar tampak. Dengan harga E_g pada kisaran tersebut, TiO₂ mengadsorpsi energi foton pada daerah ultraviolet dengan kisaran panjang gelombang 290-400 nm (Grätzel dan Gerfin, 1997). Oleh karena itu TiO₂ hanya memiliki respon optis aktif di daerah sinar

ultraviolet. Dengan demikian dapat dikatakan TiO_2 tidak mempunyai respon di daerah sinar tampak karena absorpsi energi foton pada daerah visibel dengan kisaran panjang gelombang 400-900 nm kurang efektif untuk proses transisi elektron dari pita valensi ke pita konduksi TiO_2 . Respon TiO_2 terhadap cahaya matahari sangat rendah karena hanya 5% dari cahaya matahari yang dipancarkan pada daerah ultraviolet (Yates, dkk., 1995).

Oleh sebab itu, spektrum penyerapan cahaya matahari ke area cahaya tampak perlu dilakukan untuk mengefektifkan penggunaan energi matahari. Hal ini bisa dilakukan dengan cara memperkecil energi celah pita melalui pemberian doping atom lain pada titania, sehingga diharapkan dapat memperbesar spektrum penyerapan cahaya dari TiO_2 (Prasetyowati, 2012).

Adapun penelitian yang pernah dilakukan berkaitan dengan logam yang didoping terhadap TiO_2 dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Penelitian terkait doping logam terhadap TiO_2

Logam	Metode	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	η/FF	Literatur
Sn	Hidrotermal	15,27	711	7,68/0,719	Duan, dkk., 2012
Cr	Sol-gel	9,820	714	5,02/0,716	Geetha, dkk., 2012
Magnesium	Sol-gel	9,87	730	4,69/0,648	Geetha, dkk., 2013
Zn + Mg	Hidrotermal	20,1	625	9,07/0,73	Liu, dkk., 2013
Ag	Teknik analitik standar	18,5	610	7,41/0,651	Al-Hartomy, 2014
Zn	Nanocluster deposition	16,5	750	8,92/72,1	Duong, dkk., 2014
Magnesium	Hidrotermal	19,10	615	7,12/0,605	Liu, 2014
Sn	Sol-gel hidrotermal	12,76	760	6,24/57,7	Ako, dkk., 2015
Fe		1,14	710	0,67/73,1	
Cu		0,31	760	5,24/58,5	
Magnesium	Sol-gel	12,1	744	6,8/68,6	Tanyi, dkk., 2015
Lantanum		13,3	751	7,7/69,0	
Mg + La		14,2	743	8,0/68,7	

Tabel 2.2 (lanjutan) Penelitian terkait doping logam terhadap TiO₂

Logam	Metode	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	η/FF	Literatur
Cd + ZnO	Sol-gel Reflux	0,58	704	0,24/53,2	Ako, dkk., 2016
ZnO + Mg		0,08	590	0,02/41,5	
Cd + ZnO + Mg		1,00	732	0,48/58,4	
Magnesium	Sintesis baru	17,13	734	5,9/0,47	Cheng, dkk., 2016
Nd	Solid state	9,63	850	6,19/76,35	D'Souza, dkk., 2016
Al	Sol-gel	11,98	760	5,92/65	Jin, dkk., 2016
Zn		12,09	720	5,58/64	
Ru	Sol-gel	18,7	690	6,55/50,9	Lu, dkk., 2016
Yttrium	Hidrotermal	23,9	810	9,18/47,24	Qu, dkk., 2016
Lantanida	Hidrotermal	12,32	65,88	7,02/65,88	Zhang, dkk., 2016
Co + ZnS	Metode SILAR	6,10	710	2,60/0,600	Afrooz, dkk., 2017
Sn + (Zr + HNO ₃)	Sol gel dan hidrotermal	9,81	749	4,96/67,4	Akila, dkk., 2017
Nb	Solid state	5,00	330	1,40/-	Jaafar, dkk., 2017
Karbon	Hidrotermal	15,25	752	6,9/0,60	Lin, dkk., 2017
Nb	Hidrotermal	14,5	599	4,99/0,575	Liu, dkk., 2017

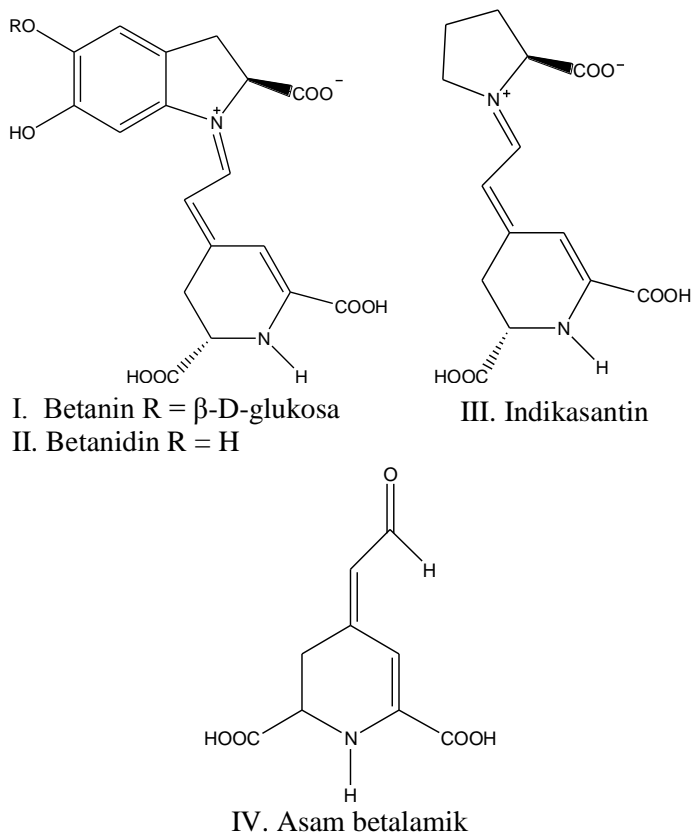
Dari berbagai penelitian tentang doping logam terhadap TiO_2 , dengan menggunakan logam Mg sangat berpotensi untuk meningkatkan kinerja perangkat sel surya DSSC melalui modifikasi terhadap semikonduktor yang digunakan.

2.5 Pigmen Betalain

Betalain mampu diserap oleh cahaya dan bersifat antioksidan yang berguna dalam pengompleksan ion-ion logam, serta tersedia di alam. Betalain memiliki gugus $-\text{COOH}$ untuk berikatan dengan TiO_2 . Pigmen betalain meliputi betasianin, betanin, betanidin (merah-ungu) dengan absorptivitas maksimum pada panjang gelombang (λ) 535 nm dan betasantin kuning dengan panjang gelombang maksimum (λ) dekat 480 nm. Struktur dari indikasantin, betasantin yang umum ditemukan di akar tumbuhan bit (Zhang, dkk., 2008). Adapun struktur pigmen betalain dapat dilihat pada Gambar 2.8 dengan data panjang gelombang maksimum dan absorptivitas molar pada pigmen bit secara umum terdapat pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Panjang gelombang absorpsi maksimum, absorptivitas molar, pK_{a1} dan pK_{a2} dari pigmen betalain (Zhang, dkk., 2008)

	λ_{maks} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	pK_{a1}	pK_{a2}
Betanin	535	65.000	-2,4	6,9
Betanidin	542	54.000	-2,4	6,9
Indikasantin	482	42.600	-2,4	10,1
Asam betalamik	424	24.000	1,7	10,2



Gambar 2.8 Struktur Pigmen Betalain

2.6 Karakterisasi yang Dilakukan

2.6.1 X-Ray Diffraction (XRD)

X-ray diffraction (XRD) atau difraksi sinar-X merupakan suatu teknik yang digunakan untuk menganalisis material berstruktur kristalin atau amorf untuk meneliti ciri utama suatu struktur, seperti parameter kisi dan tipe struktur (Widyawati, 2012). Difraktogram XRD dapat digunakan untuk melakukan identifikasi dan analisis struktur kristal berdasarkan puncak-

puncak difraksi yang muncul. Fase kristal dapat diidentifikasi berdasarkan jarak antar bidang (d_{hkl}) atau sudut refleksi puncak (2θ) yang berhubungan. Pola difraksi standar yang umumnya digunakan adalah JCPDS *file* (*Join Commite on Powder Diffraction Standard*) atau ASTM (*American Society for Testing Materials*) (Susilowati, 2016). Adapun kelebihan dari XRD yaitu preparasi yang lebih sederhana dan informasi dari lebar setengah puncak dapat diketahui besar rata-rata dari ukuran kristalit (Byrappa dan Yoshimura, 2001). Ukuran kristalit dapat dihitung menggunakan persamaan Scherrer sebagai berikut:

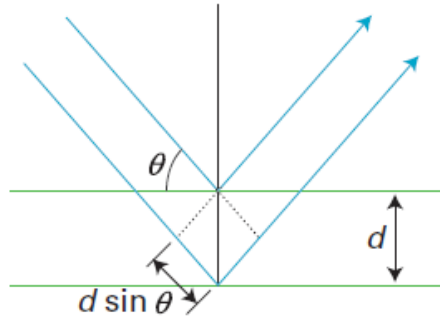
$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

dimana d merupakan rata-rata ukuran kristal (nm); K merupakan konstanta (0,93); λ merupakan panjang gelombang sinar-X (nm); β yaitu lebar puncak pada setengah intensitas/FWHM (rad); θ yaitu sudut Bragg (Patterson, 1939).

Sinar-X dihamburkan oleh elektron pada suatu atom tanpa mengubah energi. Hamburan sinar yang terjadi sebanding dengan pantulan dari dua bidang atom yang berdekatan dan dipisahkan oleh jarak d , kemudian terbentuk sudut yang menghasilkan intensitas maksimum antar gelombang dengan panjang gelombang λ yang tertulis dalam persamaan Bragg:

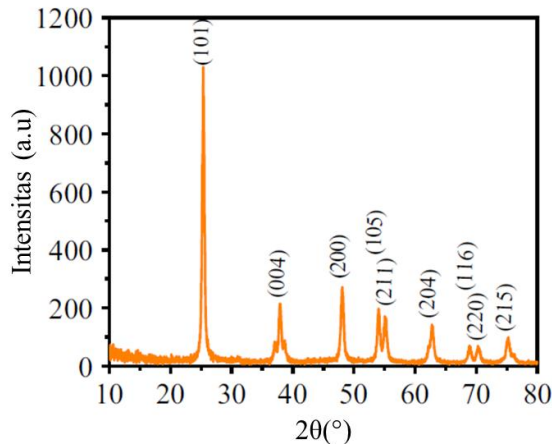
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.2)$$

dengan n merupakan suatu bilangan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.9. Dengan demikian, sinar-X yang mengenai kristal dengan susunan atom yang teratur akan menghasilkan kumpulan difraksi maksimum atau dikenal dengan istilah pola difraksi (Atkins, dkk., 2010).



Gambar 2.9 Skema difraksi sinar-x berdasarkan hukum Bragg (Atkins, dkk., 2010)

Contoh penelitian difraksi sinar-X untuk karakterisasi TiO_2 yang disintesis dengan hidrotermal dalam pengaplikasiannya pada DSSC ditunjukkan pada Gambar 2.10. Analisis difraksi sinar-X dilakukan untuk menentukan fase kristal TiO_2 . Gambar 2.10 adalah difraktogram dari nanokristal TiO_2 fasa anatase dengan perlakuan pH 10 (Anajafi, dkk., 2015).



Gambar 2.10 Difraktogram nanokristal TiO_2 anatase dengan sintesis hidrotermal pH 10 (Anajafi, dkk., 2015)

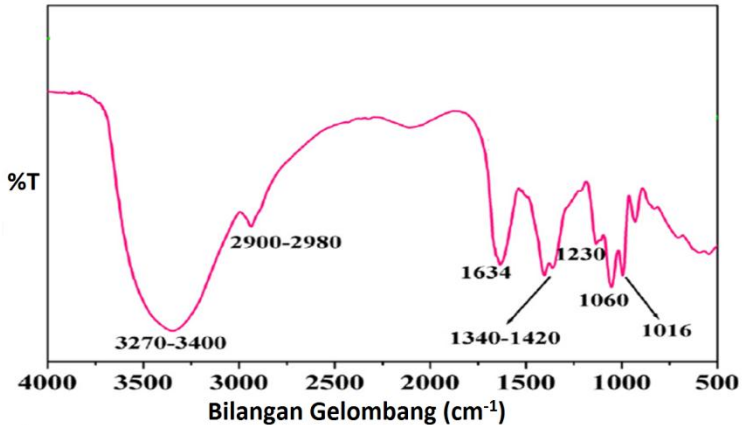
2.6.2 *Fourier Transform Infrared (FTIR)*

Spektroskopi FTIR adalah suatu teknik penentuan yang berdasarkan interaksi antara radiasi IR dan sampel dalam wujud padat, cair, atau gas. FTIR mengukur frekuensi saat sampel menyerap dan juga intensitas serapan. Frekuensi berguna untuk mengidentifikasi sampel bahan kimia karena pada bahan kimia terdapat gugus fungsi yang muncul untuk penyerapan radiasi pada frekuensi yang berbeda (Simonescu, 2012). Bila radiasi inframerah dilewatkan melalui suatu cuplikan, maka molekul-molekulnya dapat menyerap (mengabsorpsi) energi dan terjadilah transisi diantara tingkat vibrasi keadaan dasar (*ground state*) dan tingkat vibrasi tereksitasi (*excited state*) (Kristianingrum, 2014). Absorpsi inframerah oleh suatu materi dapat terjadi jika dipenuhi dua syarat, yaitu kesesuaian antara frekuensi radiasi inframerah dengan frekuensi vibrasional molekul sampel dan perubahan momen dipol selama bervibrasi (Chatwal, 1985).

Spektrum inframerah dihasilkan dari paparan cahaya yang melewati sampel, pengukuran intensitas cahaya dengan detektor dan dibandingkan dengan intensitas tanpa sampel sebagai fungsi panjang gelombang. Spektrum inframerah yang diperoleh kemudian diplot sebagai intensitas fungsi energi, panjang gelombang (μm) atau bilangan gelombang (cm^{-1}) (Marcott, 1986).

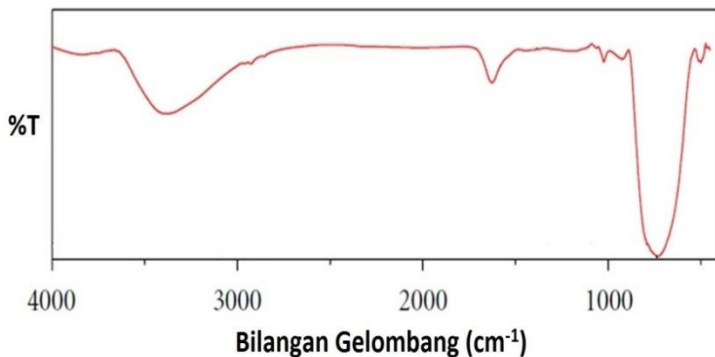
Contoh penelitian spektra FTIR yaitu pada betanin yang dilakukan oleh Sengupta dkk ditunjukkan pada Gambar 2.11 (Sengupta, dkk., 2015). Pada penelitian tersebut, betanin diekstrak dari *beetroot* menggunakan pelarut etanol. Berdasarkan Gambar 2.11, betanin memiliki puncak pada bilangan gelombang sekitar $2900\text{--}2980\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi ikatan C-H; 1200 dan 1800 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ikatan --COOH ; 1634 cm^{-1} yang menunjukkan asimetrik ulur gugus fungsi C=O; $1340\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan simetrik ulur gugus fungsi

C=O; 1230 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur C-N; $1016\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan simetrik C-O-C; dan $1130\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan asimetrik C-O-C (Sengupta, dkk., 2015).



Gambar 2.11 Spektra FTIR Betanin yang Diekstrak dari *Beetroot* menggunakan Etanol (Sengupta, dkk., 2015)

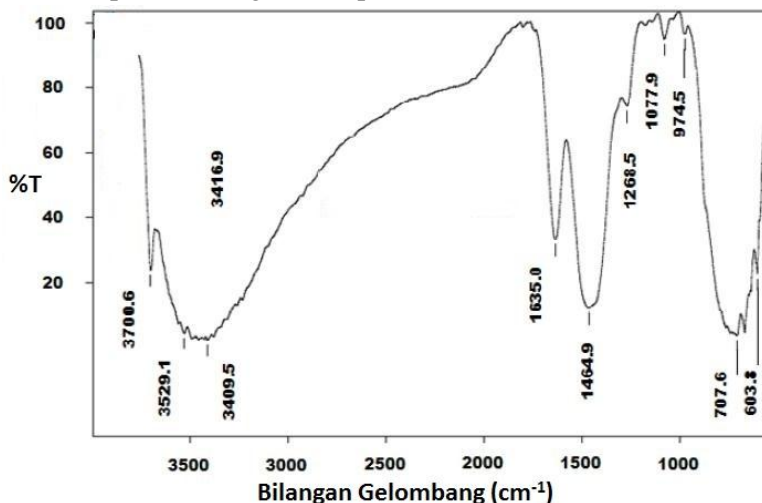
Contoh penelitian spektra FTIR lainnya yaitu pada TiO_2 yang dikalsinasi suhu 500°C yang dilakukan oleh Liu dkk seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.12 (Liu, dkk., 2012).



Gambar 2.12 Spektra FTIR TiO_2 yang dikalsinasi pada suhu 500°C (Liu, dkk., 2012)

Berdasarkan Gambar 2.12, puncak khas ikatan TiO_2 yaitu berada pada bilangan gelombang sekitar 800 cm^{-1} (Liu, dkk., 2012).

Penelitian lainnya terkait spektra FTIR MgO-TiO_2 yang dilakukan oleh CH dkk seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.13 (CH, A., dkk., 2015). Spektra FTIR tersebut merupakan nanokomposit *rod* MgO/TiO_2 pada suhu 500°C .



Gambar 2.13 Spektra FTIR nanokomposit *rod* MgO/TiO_2 pada suhu 500°C (CH, A., dkk., 2015)

Berdasarkan Gambar 2.13, ikatan Ti-O-Mg ditunjukkan pada bilangan gelombang sekitar 700 cm^{-1} , sedangkan pada bilangan gelombang sekitar $1000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ikatan Ti-O-Ti (CH, A., dkk., 2015).

2.6.3 UV-Vis

Spektrofotometer UV-Vis adalah metode analisis berdasarkan interaksi antara radiasi elektromagnetik ultraviolet dekat (190-380 nm) dan sinar tampak (380-780 nm) dengan memakai instrumen spektrofotometer dengan suatu materi (senyawa) (Mulja dan Suharman, 1995). Beberapa sumber radiasi polikromatik yang dipakai pada spektrofotometer UV-Vis adalah lampu deuterium, lampu tungsten dan lampu merkuri (Octaviani, dkk., 2014). Metode ini berdasarkan penyerapan sinar ultraviolet maupun sinar tampak yang menyebabkan terjadinya transisi elektron (perpindahan elektron dari tingkat energi yang rendah ke tingkat energi yang lebih tinggi) (Hendayana, dkk., 1994).

Suatu material akan mengalami absorptansi, transmittansi, dan reflektansi jika dikenai radiasi cahaya. Jumlah radiasi cahaya yang ditransmisikan (diteruskan), diabsorpsi (diserap) dan direfleksikan (dipantulkan) bergantung pada panjang gelombang radiasi, sudut yang dikenai dan sifat optik dari material (Jelle, 2013). Hal ini menunjukkan bahwa intensitas cahaya yang datang (I_0) sama dengan intensitas cahaya yang diserap (I_A), diteruskan (I_T), dan dipantulkan (I_R) (Puspitaningrum, 2017). Secara matematis dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\%R + \%T + \%A = 100\% \quad (2.3)$$

$$R + T + A = 1 \quad (2.4)$$

(Tams dan Enjalbert, 2009)

dengan A adalah cahaya yang diserap, T adalah cahaya yang diteruskan, dan R adalah cahaya yang dipantulkan.

Absorptansi menyatakan besarnya cahaya yang diserap oleh suatu material lapisan tipis dari cahaya total yang dipancarkan. Dalam pengukuran absorptansi, intensitas cahaya setelah melewati sampel (I_1) dengan ketebalan l sebanding dengan intensitas

cahaya yang datang (I_0). Secara matematis dapat dituliskan sebagai berikut:

$$I_l = I_0 e^{-al} \quad (2.5)$$

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I_l}{I_0} \right) \quad (2.6)$$

(Chen, dkk., 2013)

Transmitansi merupakan interaksi antara intensitas cahaya yang datang. Berdasarkan hukum Lambert-Beer, banyaknya cahaya yang ditransmisikan dapat ditentukan dengan hubungan pada persamaan berikut:

$$T = \frac{I_l}{I_0} \quad (2.7)$$

(Muhammad, 2016)

Sehingga, hubungan absorbansi dengan transmitansi dinyatakan dengan rumus:

$$A = -\log_{10} T \quad (2.8)$$

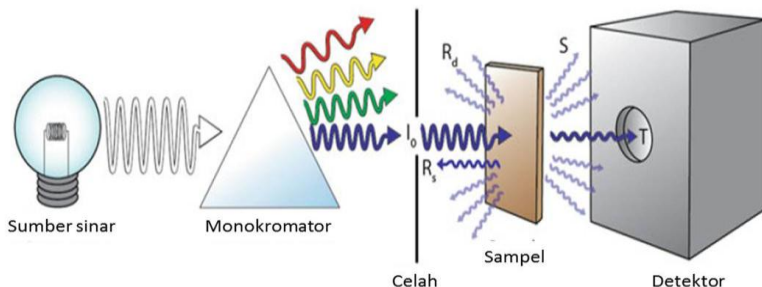
$$A = -\log_{10} \frac{\%T}{100} \quad (2.9)$$

$$A = 2 - \log_{10} \%T \quad (2.10)$$

Persamaan hukum Lambert-Beer sering ditulis sebagai berikut:

$$A = \epsilon cl = -\log_{10} \left(\frac{I_l}{I_0} \right) \quad (2.11)$$

dimana A merupakan absorbansi, ϵ yaitu koefisien absorptifitas molar dari material (koefisien ekstingsi molar), c adalah konsentrasi, dan l adalah panjang cahaya yang melewati sampel (Chen, dkk, 2013). Gambar 2.14 menunjukkan skema rangkaian alat spektrofotometer UV-Vis.



Gambar 2.14 Skema Rangkaian Alat Spektrofotometer UV-Vis (Chen, dkk., 2013)

Pada DSSC, foton-foton akan dikonversikan menjadi elektron-elektron. Sehingga, diharapkan DSSC banyak menyerap foton. Telah diketahui bahwa zat warna alam berperan dalam penyerapan foton. Oleh sebab itu untuk mengetahui profil penyerapan foton tersebut pada rentang sinar tampak, dapat digunakan spektrofotometer UV-Vis. Melalui pengukuran absorbansi pada lapisan TiO_2 yang telah disensitisasi akan diperoleh efisiensi penyerapan cahaya {*Light Harvest Efficiency* (LHE)}. LHE dapat dijelaskan melalui persamaan sebagai berikut:

$$\text{LHE}(\lambda) = 1 - 10^{-A(\lambda)} \quad (2.12)$$

Spektroskopi UV-Vis dan hukum Lambert-Beer dapat digunakan untuk menghitung serapan zat warna-pemeka pada film TiO_2 (Ellis, 2011).

2.7 Teori-Teori Pada Metode Komputasi

2.7.1 Kimia Kuantum

Mekanika kuantum merupakan deskripsi matematis yang tepat untuk sifat elektron dalam kimia. Kimia kuantum dapat digunakan untuk menghitung energi molekul, magnetik, dan sistem optik/termal. Persamaan Schrödinger dapat dikatakan sebagai dasar kimia kuantum, karena mampu menyelesaikan

persoalan terkait molekular (Atkins dan Paula, 2010). Secara umum, persamaan Schrödinger yaitu sebagai berikut:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.13)$$

\hat{H} (operator Hamiltonian) adalah operator diferensial yang menggambarkan total energi. \hat{H} merupakan operator untuk sistem molekular yang terdiri dari M (inti) dan N (elektron) dalam medan magnet dan elektrik yang dinyatakan dengan persamaan berikut:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.14)$$

Persamaan di atas menunjukkan (i) energi kinetik elektron; (ii) energi kinetik inti; (3) interaksi elektrostatik antara inti atom dan elektron; dan (4) potensial tolakan akibat interaksi elektron-elektron dan inti-inti (Kusumawati, 2015). A dan B merupakan indeks dari M (inti); dimana i dan j indeks dari N (elektron). ∇_i^2 merupakan operator Laplacian, biasanya terdapat pada koordinat Kartesian.

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.15)$$

E merupakan energi dan ψ adalah fungsi gelombang dari elektron dalam sistem. Massa inti atom yang lebih besar dibandingkan elektron mengakibatkan gerak inti atom lebih lambat dibandingkan dengan elektron. Sehingga, dapat diasumsikan bahwa energi kinetik dari inti atom adalah nol dikarenakan tolakan inti-inti adalah konstan (Kusumawati, 2015). Pendekatan tersebut pertama kali diusulkan oleh Born-Oppenheimer pada tahun 1927.

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.16)$$

Persamaan Schrödinger dan Born-Oppenheimer merupakan konsep fundamental dalam kimia kuantum. Namun hingga saat

ini, persamaan tersebut hanya terdiri atas penyelesaian analitik untuk beberapa kasus dengan jumlah elektron yang terbatas. Oleh sebab itu, banyak peneliti yang menemukan metode numerik untuk menghitung struktur elektronik dari ukuran yang berbeda, yaitu:

1. Metode *ab-initio*, menyelesaikan persamaan Schrödinger dengan pendekatan matematika. Metode ini berdasarkan pada mekanika kuantum dan beberapa parameter umum seperti kecepatan cahaya, massa inti dan elektron, serta konstanta Planck. Pendekatan *Hartee-Fock* (HF), merupakan pendekatan pertama yang mengganti fungsi gelombang N-elektron dengan hasil anti-simetris (determinan *slater*) dari fungsi gelombang satu elektron N (untuk *fermions*) atau dengan permanen tunggal dari orbital spin N (untuk *bossons*) (Koch dan Holthausen, 2001; Kusumawati, 2015). Pendekatan selanjutnya telah dikembangkan untuk menyelesaikan kelemahan dari pendekatan HF yaitu tidak adanya efek korelasi dari gerak spin-spin elektron berlawanan. Pendekatan tersebut dinamakan metode korelasi elektron, salah satunya yaitu metode pertubasi Møller-Plesset tahun 1934.
2. Metode semi-empiris, menggunakan parameter data eksperimen untuk menyelesaikan persamaan Schrödinger. Metode pertama dikenalkan oleh Pople dkk. pada tahun 1965 melalui semua elektron valensi metode semi empiris SCF-MO (*Self-Consistent-Field Molecular-Orbital*). Kemudian, 3 metode semi empiris lebih terkenal telah dikembangkan, yaitu MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*), AM1 (*Austin Model 1*) dan PM3 (*Parameterized Model number 3*) (Thiel, 2005). Pada sistem yang sama, metode semi empiris

lebih tidak memerlukan komputasi dibanding metode *ab-initio* (Kusumawati, 2015).

3. DFT (*Density Functional Theory*) atau teori fungsi kerapatan, metode ini menggunakan pendekatan matematika seperti metode *ab-initio*. DFT merupakan metode yang berdasar pada distribusi elektron (sistem fungsi massa jenis elektron). DFT sangat membantu dalam perhitungan sistem besar yang terlalu mahal untuk menghitung metode HF (Kusumawati, 2015).

2.7.2 DFT (*Density Functional Theory*)

Teori fungsi kerapatan (DFT) merupakan metode komputasi untuk perhitungan struktur keadaan dasar elektronik yang menentukan sifat suatu sistem sebagai fungsi densitas elektron (Kusumawati, 2015). Pada saat sekarang digunakan untuk perhitungan energi ikat dalam studi kimia dan pita struktur padat dalam studi fisika. Hal yang membedakan DFT dari fungsi gelombang sebelumnya adalah penggambaran keadaan dasar dari interaksi gas elektron. Konsep tersebut dikembangkan oleh Hohenberg, Kohn, dan Sham pada tahun 1964 dan 1965. Hohenberg dan Kohn (HK) menetapkan teori pertama dalam satu gambaran, yang merupakan hubungan antara potensial ($v(r)$), densitas partikel ($\rho(r)$) dan fungsi gelombang keadaan dasar (ψ_0).

$$\rho(r) \leftrightarrow v(r) \leftrightarrow \psi_0 \quad (2.17)$$

Berdasarkan teori pertama tersebut, jika densitas elektron pada keadaan dasar telah diketahui maka akan diperoleh sifat-sifat molekul. Penentuan densitas elektron pada keadaan dasar menggunakan teori HK-2, yang menyatakan bahwa densitas elektron pada keadaan dasar sama dengan energi minimum.

$$E_v[\rho] = (\psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V} + \hat{W} | \psi[\rho]) \geq E_0 \quad (2.18)$$

\hat{T} , \hat{V} , dan \hat{W} merupakan operator energi untuk energi kinetik, potensial eksternal yang mengacu pada bidang nuklir terkait perpindahan elektron dalam bidang inti tetap dan energi interaksi elektron (Koch dan Holthausen, 2001).

Teori HK-1 diterapkan untuk sistem satu elektron. Persamaan tersebut bukan untuk interaksi antara dua atom atau lebih. Sehingga Kohn dan Sham mengenalkan konsep orbital Kohn-Sham untuk masalah tersebut. Orbital tersebut terdiri dari fungsi satu elektron yang tidak berinteraksi satu sama lain. Konsep tersebut untuk mengatasi sistem yang terdapat interaksi partikel di dalamnya. Oleh sebab itu penting untuk penentuan potensial eksternal efektif (v_{KS}), jumlah interaksi Coulomb (v_{ext}), potensial *hartree classical* ($v_{hartree}$) dan korelasi perubahan (v_{xc}).

$$v_{KS}(r) = v_{ext}(r) + v_{hartree}(r) + v_{xc}(r) \quad (2.19)$$

Kemudian, pada pengembangannya fokus terhadap penentuan fungsi korelasi perubahan yang berdasar pada sistem terobservasi. Secara umum dapat dijelaskan sebagai berikut:

- LDA (*Local Density Approximation*), diterapkan pada gas elektron yang seragam dan diformulasikan tahun 1930 oleh Dirac.
- GEA (*Gradient Expansion Approximation*), dikembangkan untuk sistem yang terkarakterisasi oleh densitas heterogen dengan variasi yang lambat. Fungsi GEA diperkenalkan pada tahun 1981 oleh Gross dan Dreizler.
- GGA (*Generalized Gradient Approximation*), dikembangkan dalam rangka meningkatkan kinerja fungsi GEA yang sulit untuk menerapkan densitas eksponensial tak terhingga ($x \rightarrow \infty$) (Cohen, dkk, 2012).
- *Hybrid-functional* merupakan fungsi yang terdiri dari bagian perubahan *Hartree-Fock* (E_x^{HF}). Pengembangan metode ini diinisiasi oleh Axel Becke pada tahun 1993. Selain fungsi

hibrid Becke, telah dikembangkan juga B3LYP, LYP, dan VWN (Vosko-Wilk-Nusair). Dari semua jenis di atas, B3LYP paling banyak digunakan (Kusumawati, 2015).

2.8 Model dalam Kimia Komputasi

2.8.1 Kimia Komputasi

Kimia komputasi digunakan pada beberapa cara yang berbeda. Salah satu cara yang penting adalah untuk memodelkan sistem molekul sebelum pembuatan molekul di laboratorium. Meskipun model komputasi tidak sempurna, tetapi metode tersebut 90% mampu menghilangkan senyawa-senyawa yang tidak cocok untuk penggunaannya. Hal tersebut merupakan informasi sangat berguna dalam sintesis suatu senyawa tunggal, yang mampu menghabiskan waktu berbulan-bulan serta menghasilkan limbah toksik (Kusumawati, 2015).

Manfaat kimia komputasi selanjutnya adalah untuk memahami masalah lebih lengkap. Ada beberapa sifat molekul yang dapat diperoleh lebih dengan kimia komputasi dibandingkan secara eksperimen. Ada pula informasi ikatan molekul yang tidak diperoleh dari eksperimen tetapi didapatkan dari metode komputasi. Oleh sebab itu, sekarang banyak ahli kimia eksperimental menggunakan metode komputasi untuk pemahaman lebih tambahan dari senyawa yang sedang disintesis (Young, 2001).

Perhitungan dalam kimia komputasi dilakukan setelah terbentuk model dari sistem. Model tersebut harus semirip mungkin dengan model sistem asli, tetapi juga seharusnya cukup sederhana untuk dihitung. Pada pembuatan model sebagai objek perhitungan komputasi harus memperhatikan dua aspek, yaitu model geometri dan orbital molekul. Secara geometri, perhitungan komputasi terbagi menjadi dua sistem yaitu (i) sistem

molekular/terisolasi yang digunakan untuk penggambaran model atom yang terbatas seperti satu model molekular atau *cluster* bentuk padat; (ii) sistem periodik, yang digunakan untuk penggambaran model *solid-state* terbatas seperti logam atau oksida (Kusumawati, 2015).

2.8.2 Basis Set

Basis set merupakan suatu fungsi yang digunakan untuk menggambarkan bentuk orbital dalam suatu atom. Orbital molekul dan fungsi gelombang diperoleh dari kombinasi linear fungsi dasar dan fungsi angular. Hampir semua metode semi-empiris menggunakan basis set yang umum. Saat perhitungan metode *ab-initio* atau DFT selesai, basis set harus lebih spesifik. Keakuratan hasil paling banyak ditentukan oleh jenis penerapan perhitungan dan basis set yang dipilih (Kusumawati, 2015).

Basis set terkecil dinamakan basis set minimal. Minimal basis set yang terkenal adalah STO-3G. Notasi tersebut berarti basis set mendekati bentuk orbital STO dengan kontraksi tunggal tiga orbital GTO. Basis set minimal digunakan untuk molekul yang sangat besar, dengan hasil kualitatif dan beberapa kasus hasil kuantitatif. Ada basis set STO-nG, nilai $n=2-6$ (Marques, dkk., 2012).

Basis set lain yang biasa digunakan adalah basis set Pople, dengan notasi 6-31G. Notasi tersebut berarti bahwa setiap orbital digambarkan oleh kontraksi tunggal dari 6 primitif GTO dan setiap *shell* valensi orbital digambarkan oleh dua kontraksi, satu dengan 3 primitif dan yang lainnya dengan satu primitif. Basis set tersebut sangat umum digunakan untuk molekul organik. Basis set Pople yang lain diantaranya 3-21G, 4-31G, 4-22G, 6-21G, 6-311G, dan 7-41G (Young, 2001).

Basis set Pople dapat dimodifikasi dengan penambahan satu atau dua bintang, seperti 6-31G* atau 6-G31**. Satu tanda bintang berarti orbital d telah ditambahkan atom lain selain hidrogen. Dua tanda bintang berarti orbital p telah ditambahkan hidrogen. Hal tersebut dinamakan fungsi polarisasi, sehingga fungsi gelombang menjadi lebih fleksibel dalam perubahan bentuk. Penambahan fungsi polarisasi biasanya menurunkan energi total secara bervariasi setara dengan saat penambahan kontraksi lainnya. Perubahan energi tersebut hampir semua sistematis, sehingga merubah energi relatif kecil. Fungsi polarisasi digunakan karena hasilnya sering lebih akurat dalam perhitungan geometri dan frekuensi vibrasi. Pengecualian untuk basis set 3-21G*, fungsi d ditambahkan hanya pada atom-atom baris kedua, Al hingga Ar. Notasi sewaktu-waktu dapat diganti dengan 3-21G(*) sebagai pembeda (Young, 2001).

Satu atau dua tanda plus dapat ditambahkan juga seperti, 6-31+G* atau G-31++G*. Satu tanda plus berarti fungsi difusi ditambahkan pada atom selain hidrogen. Dua tanda plus berarti fungsi difusi digunakan untuk semua atom. Fungsi difusi digunakan untuk anion-anion dengan distribusi densitas elektron lebih besar. Selain itu, fungsi difusi juga menggambarkan interaksi jarak jauh, seperti ikatan Van Der Waals. Pengaruh dari penambahan fungsi difusi yaitu mengubah energi relatif dari beberapa geometri yang terasosiasi dengan sistem (Young, 2001).

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Eksperimen

3.1.1 Alat dan Bahan

Alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu gelas beaker; *autoclave*; pipet tetes; pipet ukur; bola hisap; mikropipet; erlenmeyer; pengaduk kaca; botol timbang; neraca analitik; oven; *centrifuge*; corong; botol semprot; wadah sampel; sendok plastik; pemotong kaca; *ultrasonic cleaner* 120 W 40 KHz; *magnetic stirrer* dan *hotplate*; kaca preparat; *furnace tubular*; XRD *XPert MPD PROPANalytical*; FTIR *Shimadzu 8400S*; UV-Vis *Genesys 10S Thermo Scientific*; UV-DR *PerkinElmer Ultraviolet Visible Spectrometer lambda 900*.

Bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu selotip, asam asetat glasial merck, 1-butanol merck, titanium (IV) butoksida 97% sigma aldrich, etanol 96% SAP, aseton 99% SAP, aqua DM, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99% sigma aldrich, dan betanin CDS000584 sigma aldrich.

3.1.2 Sintesis TiO_2 dan Mg-TiO_2

Sintesis TiO_2 atau Mg-TiO_2 dilakukan dengan metode hidrotermal berdasarkan penelitian yang dilakukan Liu (2014) dengan beberapa modifikasi. Adapun prosedur sintesis TiO_2 yaitu 2 mL asam asetat, 14 mL butanol dan 2 mL tetrabutyl titanat dicampurkan dengan pengadukan yang konstan. Kedalam campuran tersebut kemudian ditambahkan campuran 10,5 mL butanol dan 0,7 mL aqua DM. Pengadukan dilanjutkan selama 30 menit. Campuran kemudian dipindahkan ke dalam *autoclave* untuk dilakukan reaksi hidrotermal pada 210°C selama 6 jam. Kemudian, didinginkan pada suhu ruang. Hasil dari sintesis

dengan hidrotermal menggunakan *autoclave* disentrifuge dengan kecepatan 2000 rpm selama 10 menit dan didekantasi. Sintesis Mg-TiO₂ dilakukan dengan prosedur yang sama dengan menambahkan Mg(NO₃)₂.6H₂O 0,0229 gram pada campuran sebelum dimasukkan ke *autoclave*.

3.1.3 Pembuatan Film TiO₂ dan Mg-TiO₂

Kaca dengan ukuran 2,5 x 2,5 cm dan ketebalan 1-1,2 mm dicuci menggunakan *ultrasonic cleaner* selama 10 menit. Kemudian, dicuci dengan sabun dan dibilas dengan aqua DM, etanol, dan aseton. Selanjutnya, kaca dikeringkan pada suhu ruang. Kaca yang telah steril ditempelkan dengan selotip ukuran lubang 1,5x1,5 cm. Selanjutnya, campuran hasil sentrifuge TiO₂ dan Mg-TiO₂ didepositkan pada permukaan kaca dengan teknik *doctor blade* sebanyak 3 lapis pada suhu 125°C selama 5 menit. TiO₂ dan Mg-TiO₂ yang terdeposit pada kaca diannealing pada suhu 500°C selama 30 menit (Eli, dkk, 2016). Sehingga, didapatkan film tipis TiO₂ dan Mg-TiO₂ pada kaca.

3.1.4 Pelapisan Lapisan TiO₂ dan Lapisan Mg-TiO₂ dengan Zat Warna Betanin

Lapisan TiO₂ dan Mg-TiO₂ yang telah diannealing dicelupkan ke dalam larutan betanin 0,075 gram dalam air:etanol (3 mL: 6 mL) (Al-Alwani, dkk., 2015) dengan waktu perendaman 6 jam.

3.1.5 Analisa Lapisan TiO₂ dan Mg-TiO₂

Lapisan TiO₂ dan lapisan Mg-TiO₂ yang telah diannealing kemudian dianalisa dengan XRD untuk mengetahui struktur kristal. Sedangkan lapisan yang telah dicelupkan pada betanin dianalisa dengan spektroskopi FTIR untuk mempelajari

perubahan gugus fungsional pada TiO_2 , TiO_2 betanin, dan Mg-TiO_2 betanin; UV-Vis DR untuk mengetahui daerah serapan lapisan TiO_2 dan Mg-TiO_2 pada rentang UV-Vis.

3.2 Komputasi

3.2.1 Peralatan

Penelitian ini menggunakan seperangkat komputer untuk penyelesaian perhitungan dengan spesifikasi komputer 8 core dan memori 32 GB.

Perhitungan dilakukan menggunakan *software* Gaussian 09. Sebelum perhitungan, dilakukan penggambaran molekul awal. Selanjutnya, persiapan input file dilakukan menggunakan metapad. Selain itu, digunakan Gabedit dan Avogadro untuk visualisasi profil HOMO-LUMO serta panjang ikatan atom dari struktur yang telah dioptimasi.

3.2.2 Metode Kerja

Tahap awal yang diperlukan dalam komputasi yaitu pembuatan model struktur 3 dimensi dengan konfigurasi yang tepat dari senyawa target dan file input. Terlebih dahulu dibuat struktur senyawa target dan disimpan dengan format MDL Molfile yang merujuk pada model pembuatan struktur oleh Yalçın dengan menambahkan Mg^{2+} langsung pada struktur TiO_2 (menggantikan atom Ti) yang menyebabkan muatan formal sistem negatif (Yalçın, dkk., 2010). Selanjutnya, penggunaan perangkat Avogadro untuk memperoleh struktur 3 dimensi. Berdasarkan struktur 3 dimensi tersebut akan diperoleh titik koordinat sebagai file input dalam penelitian ini. Selanjutnya, dilakukan optimasi geometri melalui metode teori fungsional kerapatan atau DFT (*Density Functional Theory*) dan fungsi korelasi-pertukaran B3LYP. Basis set yang diterapkan yaitu STO-

3G untuk tahap awal, selanjutnya ditingkatkan menjadi 6-31G* (Oprea, dkk., 2012).

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Eksperimen

4.1.1 Sintesis TiO_2 dan Mg-TiO_2 dengan Metode Hidrotermal

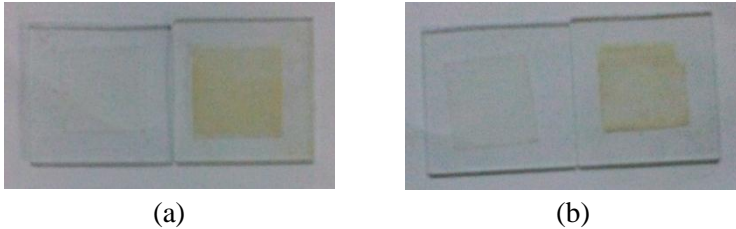
Sintesis TiO_2 dan Mg-TiO_2 dilakukan dengan metode hidrotermal seperti yang dilakukan oleh Liu (2014). Reaksi hidrotermal (penggunaan air sebagai pelarut diatas titik didihnya) harus dilakukan pada sistem tertutup untuk mencegah hilangnya pelarut saat proses pemanasan, salah satunya yaitu dengan menggunakan *autoclave*.

Bahan-bahan yang digunakan yaitu tetrabutyl titanat sebagai sumber TiO_2 , asam asetat sebagai pemberi suasana asam, butanol dan aqua DM sebagai pelarut, dan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebagai sumber Mg^{2+} . Pada proses hidrotermal untuk sintesis TiO_2 , dilakukan dengan mencampurkan asam asetat, butanol, dan tetrabutyl titanat dengan pengadukan yang konstan. Setelah itu, ke dalam larutan tersebut ditambahkan campuran butanol dan aqua DM sambil dilakukan pengadukan selama 30 menit hingga diperoleh larutan homogen. Campuran dari semua larutan tersebut merupakan larutan prekursor. Larutan prekursor tersebut kemudian dimasukkan ke dalam tabung teflon. Teflon dimasukkan ke *autoclave* dan ditutup dengan rapat agar saat pengovenan, uap dari larutan prekursor tidak keluar. Pengovenan dilakukan selama 6 jam pada suhu 210°C . Hasil dari perlakuan tersebut berupa *slurry* berwarna putih yang sangat encer, sehingga dilakukan sentrifugasi dengan kecepatan 2000 rpm selama 10 menit untuk mengurangi keenceran dari larutan hasil hidrotermal tersebut. Selanjutnya, hasil dari larutan yang telah disentrifugasi didoktor blade pada kaca yang telah disterilkan dengan etanol dan aseton sebanyak 3 lapis agar memperlambat rekombinasi elektron

(Liu, 2014) dan *diannealing* pada suhu 500°C selama 30 menit. Pemanasan pada suhu tersebut bertujuan agar menghasilkan kristal anatase, karena fasa kristal anatase terjadi pada pemanasan mulai dari suhu 120-500°C (Ollis dan Elkabi, 1993). Prosedur yang sama juga dilakukan untuk sintesis Mg-TiO₂ dengan menambahkan Mg(NO₃)₂.6H₂O pada campuran sebelum dimasukkan ke *autoclave*.

4.1.2 Pencelupan TiO₂ dan Mg-TiO₂ pada Betanin

Lapisan TiO₂ dan Mg-TiO₂ yang telah *diannealing* dan didinginkan pada suhu ruang, kemudian dicelupkan pada larutan betanin dengan pelarut air:etanol (1:2) selama 6 jam, karena dengan waktu pencelupan yang lebih dari 6 jam menyebabkan lapisan film tipis rusak. Hasil dari pencelupan pada zat warna ini yaitu lapisan film warna kuning kemerah-merahan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.1. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Ananth dkk bahwa film tipis yang awalnya transparan berubah menjadi merah kecoklatan setelah dilakukan pencelupan dengan betanin (Ananth, dkk., 2014). Pencelupan pada zat warna ini bertujuan agar dapat memperbesar spektrum penyerapan cahaya dari TiO₂ pada daerah sinar tampak, karena TiO₂ hanya memiliki respon aktif di daerah ultraviolet (Grätzel dan Gerfin, 1997). Sedangkan betanin memiliki absorbansi maksimum pada daerah sinar tampak yaitu 530-550 nm (Sengupta, dkk., 2015). Sehingga, memungkinkan untuk memperbesar spektrum penyerapan cahaya pada TiO₂.



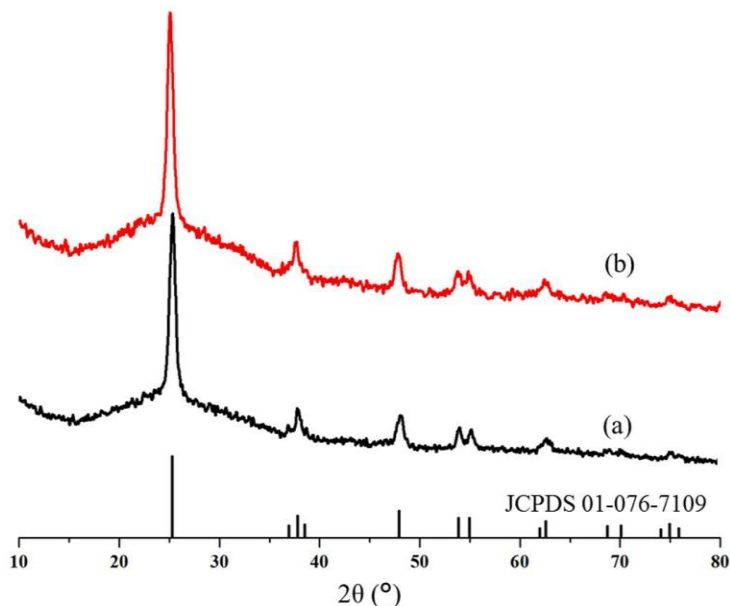
Gambar 4.1 (a) TiO_2 dan TiO_2 betanin; (b) Mg-TiO_2 dan Mg-TiO_2 betanin

4.1.3 XRD

Analisa difraksi sinar-X dari TiO_2 dan Mg-TiO_2 hasil sintesis pada suhu *annealing* 500°C dilakukan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) pada kisaran 10° - 80° dengan sumber radiasi $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). Pola difraksi yang dihasilkan dari XRD kemudian dianalisa lebih lanjut dengan membandingkan pola difraksi dengan pola standar pada data JCPDS (*Join Commite on Powder Diffraction Standard*). Pola difraksi sinar-X dari sampel TiO_2 dan Mg-TiO_2 yang dihasilkan diperjelas dengan proses penghalusan (*smoothing*) 5pts FFT Filter pada program Origin yang dapat dilihat pada Gambar 4.2.

Gambar 4.2 menunjukkan bahwa sampel TiO_2 memiliki fasa anatase yang ditandai dengan puncak difraksi pada $2\theta = 25,3177^\circ$; $37,8153^\circ$; $48,1527^\circ$; $53,9490^\circ$; $55,1120^\circ$ dan $62,5987^\circ$ dengan bidang hkl masing-masing (101), (004), (200), (105), (211) dan (204) yang sesuai dengan data JCPDS 01-076-7109. Puncak difraksi pada $2\theta = 25,3177^\circ$ melebar yang menunjukkan bahwa fasa anatase dari hasil sintesis kurang kristal. Sedangkan pada Mg-TiO_2 menunjukkan puncak difraksi pada $2\theta = 25,1360^\circ$; $37,6505^\circ$; $47,9005^\circ$; $53,7910^\circ$; $54,9336^\circ$; dan $62,5670^\circ$ yang mengindikasikan adanya doping Mg pada TiO_2 tetap memiliki struktur kristalin anatase yang sesuai dengan penelitian yang

dilakukan oleh Liu (2014) serta mengalami pergeseran 2θ ke arah kiri. Ukuran kristal rata-rata pada TiO_2 dan Mg-TiO_2 dihitung menggunakan persamaan Scherrer pada bidang hkl (101), (004), (200) dan (105). Didapatkan ukuran kristal TiO_2 yaitu sekitar 34,34 nm; sedangkan Mg-TiO_2 yaitu sebesar 42,07 nm.



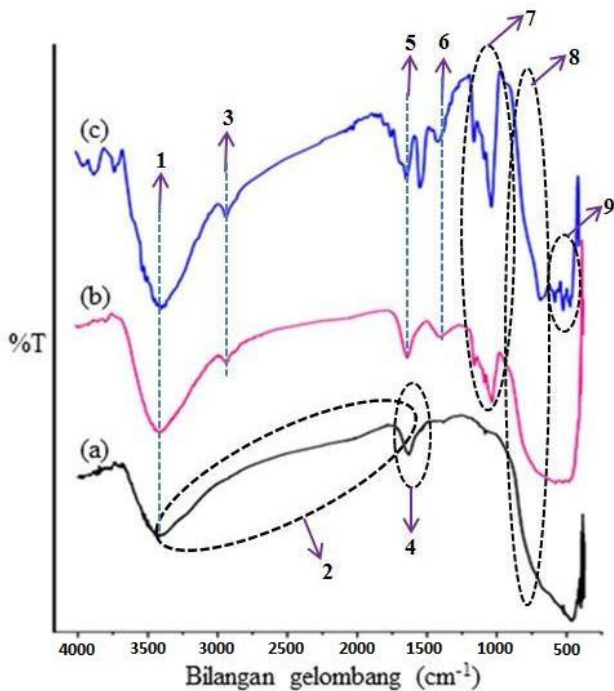
Gambar 4.2 Difraktogram (a) TiO_2 , (b) Mg-TiO_2

4.1.4 FTIR

Karakterisasi dengan spektrofotometer FTIR berfungsi untuk mengetahui gugus fungsi pada suatu senyawa. Molekul-molekul yang berikatan akan menghasilkan vibrasi molekul yang berbeda. Panjang gelombang serapan oleh suatu tipe ikatan bergantung pada jenis ikatan tersebut, sehingga jenis ikatan yang berlainan akan menyerap radiasi inframerah pada panjang gelombang tertentu (Sastrohamidjojo, 1992). Hasil karakterisasi TiO_2 dan

Mg-TiO₂ yang dicelupkan pada betanin dengan spektrofotometer FTIR ditunjukkan pada Gambar 4.3. Analisa FTIR dilakukan pada serapan bilangan gelombang sekitar 4500-400 cm⁻¹ dengan sumbu x merupakan bilangan gelombang (cm⁻¹) dan sumbu y merupakan %transmitan.

Pada Gambar 4.3 dapat dilihat bahwa ketiga sampel memiliki puncak yang sama pada bilangan gelombang yang ditunjukkan oleh no 1 yaitu sekitar 3400 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi ulur ikatan O-H (Liu, dkk., 2012; CH, A., dkk., 2015; Sengupta, dkk., 2015). Bilangan gelombang pada no 2 yaitu sekitar 1600-3400 cm⁻¹ menunjukkan puncak endotermik karena vibrasi molekul air yang sangat lemah (CH, A., dkk., 2015). Adapun no 3 merupakan bilangan gelombang sekitar 2900 cm⁻¹ menunjukkan ikatan C-H (Sengupta, dkk., 2015) dari senyawa betanin. No 4 merupakan puncak pada bilangan gelombang sekitar 1629 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi tekuk Ti-OH karena pengaruh H₂O dari lingkungan (Mali, dkk., 2011). Sedangkan pada no 5 yaitu pada bilangan gelombang sekitar 1600-1700 cm⁻¹ menunjukkan asimetrik ulur gugus fungsi C=O pada karboksilat (Sengupta, dkk., 2015). Bilangan gelombang sekitar 1400 cm⁻¹ menunjukkan simetrik ulur gugus fungsi C=O (Sengupta, dkk., 2015) seperti yang ditunjukkan pada no 6. Sedangkan bilangan gelombang sekitar 1024-1100 cm⁻¹ seperti yang ditunjukkan no 7 merupakan vibrasi ikatan C-O-C (Sengupta, dkk., 2015). No 8 menunjukkan bilangan gelombang sekitar 700-1000 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi ulur ikatan Ti-O-Ti (Liu, dkk., 2012; Mali, dkk., 2011; CH, A., dkk., 2015). Bilangan gelombang sekitar 700-500 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi ulur ikatan Ti-O-Mg (CH, A., dkk., 2015) yang terlihat pada no 9.

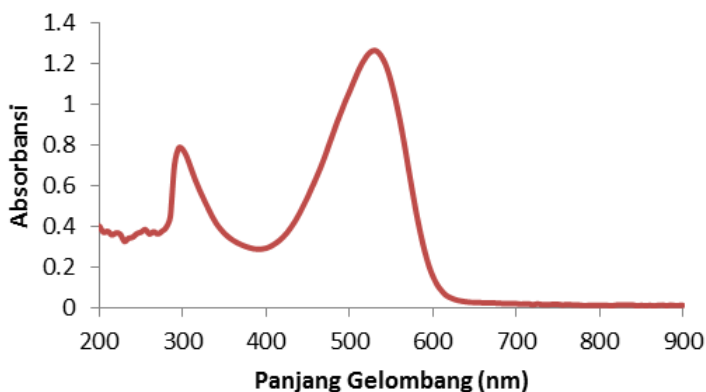


Gambar 4.3 Spektra FTIR (a) TiO_2 ; (b) TiO_2 betanin; (c) Mg- TiO_2 betanin

Berdasarkan dari hasil analisa tersebut, TiO_2 dapat dilihat pada puncak dengan bilangan gelombang sekitar $700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ dan 1629 cm^{-1} ; sedangkan adanya Mg dapat diamati pada bilangan gelombang sekitar 700 cm^{-1} ke bawah. Gugus fungsi pada betanin dapat teramati pada bilangan gelombang sekitar 3400 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} , $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, 1400 cm^{-1} dan $1024\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$.

4.1.5 UV-Vis

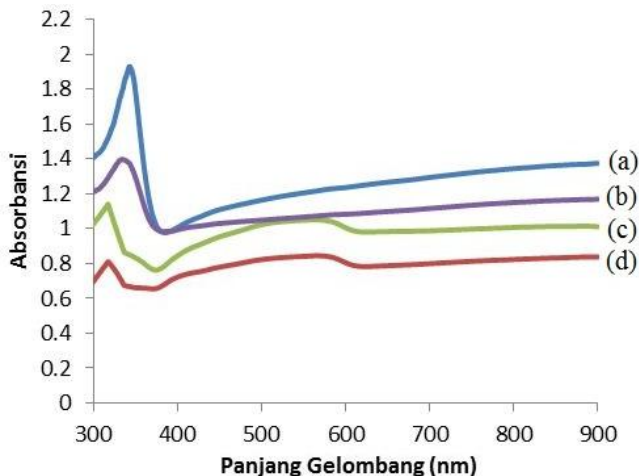
Spektrofotometer UV-Vis merupakan alat yang digunakan untuk mengukur panjang gelombang dan intensitas penyerapan sinar di daerah ultraviolet dan tampak. Eksitasi elektron dalam orbital molekul dari tingkat energi dasar ke tingkat energi yang lebih tinggi dapat terjadi akibat penyerapan sinar tampak atau ultraviolet oleh molekul tersebut (Sari, 2016). Hasil pengukuran UV-Vis berupa hubungan antara panjang gelombang terhadap absorbansi. Hasil karakterisasi betanin dengan pelarut air:etanol (1:2) menggunakan spektrofotometer UV-Vis ditunjukkan pada Gambar 4.4. Analisa UV-Vis dilakukan pada panjang gelombang 200-900 nm dengan interval 5 nm.



Gambar 4.4 Spektra UV-Vis Betanin

Gambar 4.4 menunjukkan bahwa absorbansi maksimum betanin terjadi pada panjang gelombang sekitar 530 nm. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Sengupta dkk bahwa panjang gelombang betanin yaitu 530-550 nm (Sengupta, dkk., 2015). Panjang gelombang betanin yang berada pada daerah tampak ini, dimanfaatkan sebagai pemeka pada TiO_2 agar dapat memperlebar daerah penyerapan cahaya di daerah tampak.

Analisa betanin yang terserap pada lapisan TiO_2 dan Mg-TiO_2 dilakukan dengan spektrofotometer UV-Vis DR seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.5. Pada Gambar 4.5 (a) dan (b) yaitu TiO_2 dan Mg-TiO_2 menunjukkan bahwa puncak dengan absorbansi maksimum hanya berada di daerah ultraviolet dengan panjang gelombang 343 dan 334 nm, sedangkan untuk di daerah tampak tidak menunjukkan adanya puncak. Sementara pada Gambar 4.5 (c) dan (d) dapat dilihat bahwa dengan adanya betanin pada TiO_2 dan Mg-TiO_2 memunculkan puncak di daerah tampak pada panjang gelombang sekitar 400-600 nm yang merupakan puncak dari betanin seperti yang terlihat pada Gambar 4.4. Hal ini menunjukkan bahwa TiO_2 dan Mg-TiO_2 yang tersensitisasi oleh betanin menyebabkan pelebaran puncak dan memperbesar daerah penyerapan cahaya di daerah tampak meskipun tidak menunjukkan perbedaan secara signifikan jumlah betanin yang terserap dengan adanya Mg.



Gambar 4.5 Spektra UV-Vis DR (a) TiO_2 ; (b) Mg-TiO_2 ; (c) Mg-TiO_2 betanin; (d) TiO_2 betanin

Data panjang gelombang sampel pada absorbansi maksimum di daerah ultraviolet dan sinar tampak ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Data Panjang Gelombang Sampel di Daerah Ultraviolet dan Sinar Tampak

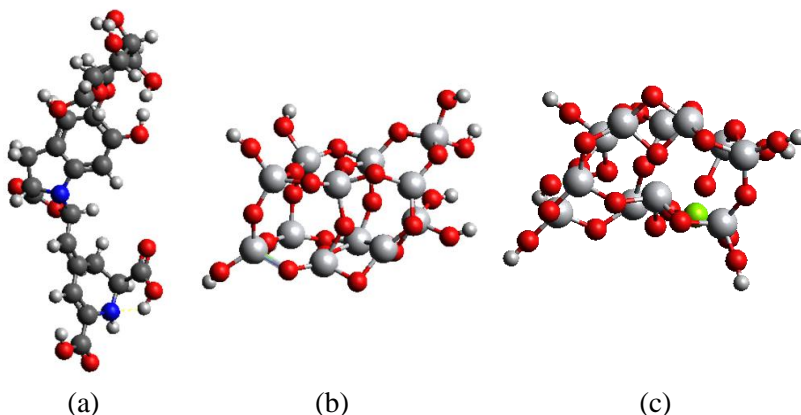
Sampel	λ (nm)	
	ultraviolet	sinar tampak
TiO ₂	343	-
Mg-TiO ₂	334	-
TiO ₂ betanin	317	568
Mg-TiO ₂ betanin	317	565

Tabel 4.1 menunjukkan bahwa semikonduktor tanpa adanya zat warna hanya menyerap energi cahaya pada daerah ultraviolet, sedangkan dengan adanya zat warna dapat memperlebar daerah penyerapan energi cahaya menuju daerah tampak.

4.2 Komputasi

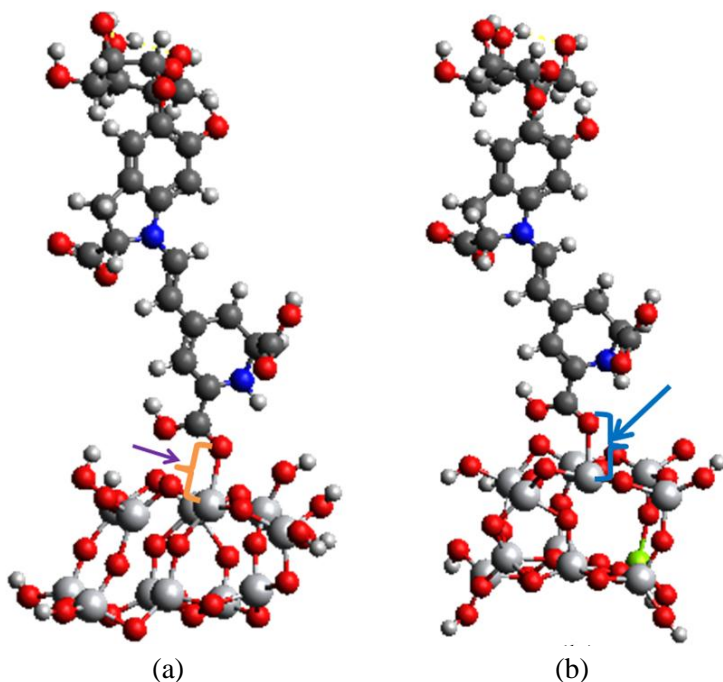
4.2.1 Optimasi Geometri Betanin Pada TiO₂ dan Mg-TiO₂

Prosedur pertama kali dalam perhitungan kimia komputasi adalah optimasi geometri. Fungsi dari optimasi geometri yaitu untuk menemukan molekul yang paling stabil. Keadaan paling stabil suatu molekul diperoleh pada tingkat energi terendah (Floudas dan Pardalos, 2000). Optimasi geometri pada penelitian ini menggunakan fungsi B3LYP dan basis set 6-31G* untuk semua senyawa. Pada penelitian ini, dilakukan optimasi geometri betanin yang terikat pada TiO₂ dan Mg-TiO₂. Sementara untuk optimasi betanin, TiO₂, dan Mg-TiO₂ telah dilakukan pada penelitian sebelumnya seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.6 (Damayanti, 2017; Oktavia (dalam tahap proses)).



Gambar 4.6 Struktur Optimasi (a) betanin, (b) TiO_2 , (c) Mg-TiO_2
(Damayanti, 2017; Oktavia (dalam tahap proses))

Selanjutnya, hasil dari masing-masing struktur TiO_2 dan Mg-TiO_2 yang telah dioptimasi digabung dengan struktur betanin yang telah dioptimasi dari hasil penelitian sebelumnya. Kemudian, struktur TiO_2 betanin dan Mg-TiO_2 betanin dioptimasi kembali menggunakan fungsi B3LYP dan basis set STO-3G sampai 6-31G*. Hasil struktur TiO_2 betanin dan Mg-TiO_2 betanin yang telah dioptimasi ditunjukkan pada Gambar 4.7.

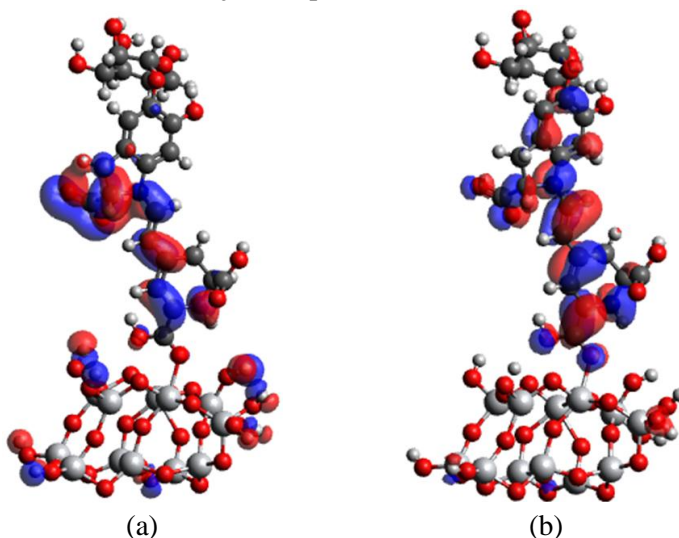


Gambar 4.7 Struktur Optimasi (a) TiO_2 betanin, (b) Mg-TiO_2 betanin

Ikatan betanin terhadap TiO_2 dan Mg-TiO_2 dapat dihitung menggunakan *software* Avogadro. Ikatan betanin terhadap TiO_2 dan Mg-TiO_2 dihitung dari hasil optimasi struktur seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.7. Hasil perhitungan menunjukkan bahwa jarak ikatan antara atom O pada betanin dengan atom Ti pada TiO_2 yaitu sebesar 2,210 Å sedangkan pada Mg-TiO_2 yaitu sebesar 2,160 Å. Dari hasil perhitungan didapatkan bahwa jarak ikatan betanin lebih pendek pada Mg-TiO_2 dibandingkan TiO_2 yang menunjukkan molekul betanin lebih terikat kuat pada Mg-TiO_2 dibandingkan dengan TiO_2 .

4.2.2 Profil HOMO-LUMO Betanin terhadap TiO_2 dan Mg-TiO_2 terkait Transfer Elektron

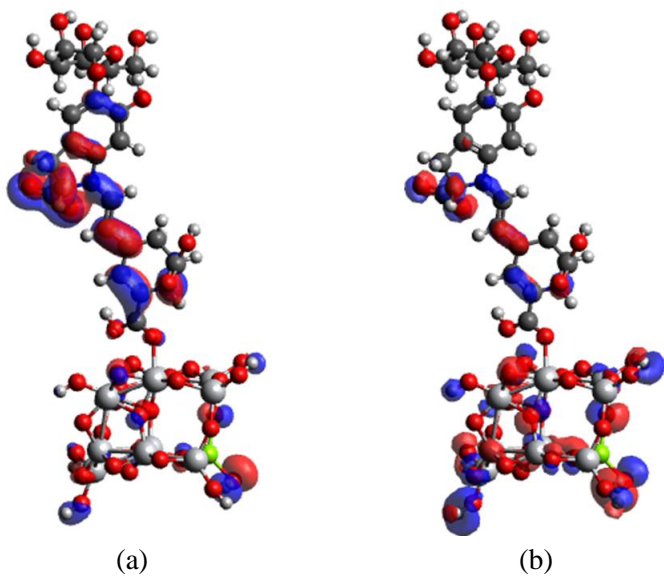
Visualisasi profil HOMO-LUMO TiO_2 betanin dan Mg-TiO_2 betanin dilakukan dengan menginput hasil dari output struktur yang telah dioptimasi menjadi FCHK File yang selanjutnya divisualisasikan menggunakan *software* Avogadro dengan *iso value* 0,02. Visualisasi profil HOMO-LUMO TiO_2 betanin dan Mg-TiO_2 betanin ditunjukkan pada Gambar 4.8 dan 4.9.



Gambar 4.8 Profil (a) HOMO TiO_2 ; (b) LUMO TiO_2

Pada Gambar 4.8 (a) dan 4.9 (a) yaitu profil HOMO TiO_2 dan HOMO Mg-TiO_2 menunjukkan bahwa posisi HOMO sama-sama terlokalisasi pada senyawa betanin. Sedangkan pada Gambar 4.8 (b) yaitu profil LUMO TiO_2 tetap terlokalisasi pada senyawa betanin, sementara pada Gambar 4.9 (b) yaitu profil LUMO Mg-TiO_2 terlokalisasi pada molekul TiO_2 . Hal ini

menunjukkan bahwa dengan adanya Mg, transfer elektron pada posisi LUMO lebih mengarahkan pada posisi TiO_2 .



Gambar 4.9 Profil (a) HOMO Mg-TiO₂; (b) LUMO Mg-TiO₂

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian terkait pengaruh Mg terhadap interaksi betanin dan TiO_2 dapat diperoleh kesimpulan sebagai berikut:

- a. Spektra FTIR membuktikan bahwa terdapat betanin pada Mg- TiO_2 dan TiO_2 .
- b. Spektra UV-Vis DR menunjukkan bahwa adanya Mg terhadap betanin dan TiO_2 tidak menunjukkan perbedaan jumlah betanin yang terserap secara signifikan.
- c. Perhitungan jarak ikatan betanin terhadap TiO_2 yaitu sebesar 2,210 Å dan Mg- TiO_2 yaitu sebesar 2,160 Å yang menunjukkan ikatan betanin Mg- TiO_2 lebih kuat dibandingkan ikatan betanin dengan TiO_2 .
- d. Profil HOMO-LUMO menunjukkan bahwa dengan adanya Mg, posisi LUMO transfer elektron lebih mengarah pada TiO_2 yang mendukung untuk aplikasi DSSC.
- e. Penambahan Mg dapat memperbaiki sifat elektronik TiO_2 dengan menggunakan zat warna betanin.

5.2 Saran

- a. Secara eksperimen, diidentifikasi lebih lanjut mengenai variasi pelarut dan pH saat melarutkan betanin yang akan digunakan untuk pencelupan serta pengaruhnya terhadap ketahanan dari lapisan film yang dibuat untuk perendaman agar memungkinkan jumlah betanin yang terserap optimum.

- b. Secara komputasi, diidentifikasi lebih lanjut mengenai penambahan pelarut dan pengaturan pH dalam perhitungan DFT.

DAFTAR PUSTAKA

- Afrooz, M., Dehghani, H., Khalili, S. S., & Firoozi, N. (2017). Effects of cobalt ion doped in the ZnS passivation layer on the TiO₂ photoanode in dye sensitized solar cells based on different counter electrodes. *Synthetic Metals*, 226, 164–170.
- Akila, Y., Muthukumarasamy, N., Agilan, S., Senthilarasu, S., & Velauthapillai, D. (2017). Zirconium oxide post treated tin doped TiO₂ for dye sensitized solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 57, 24–31.
- Ako, R. T., Ekanayake, P., Young, D. J., Hobley, J., Chellappan, V., Tan, A. L., Gorelik, S., Subramanian, G.S., & Lim, C. M. (2015). Evaluation of surface energy state distribution and bulk defect concentration in DSSC photoanodes based on Sn, Fe, and Cu doped TiO₂. *Applied Surface Science*, 351, 950–961.
- Ako, R. T., Peiris, D. S. U., Ekanayake, P., Tan, A. L., Young, D. J., Zheng, Z., & Chellappan, V. (2016). DSSCs with ZnO@TiO₂ core-shell photoanodes showing improved Voc: Modification of energy gradients and potential barriers with Cd and Mg ion dopants. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157, 18–27.
- Al-Alwani, M. A. M., Mohamad, A. B., Kadhun, A. A. H., & Ludin, N. A. (2015). Effect of solvents on the extraction of natural pigments and adsorption onto TiO₂ for dye-sensitized solar cell applications. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (Vol. 138). Elsevier B.V.
- Al-Hartomy, O. A. (2014). Synthesis, characterization, photocatalytic and photovoltaic performance of Ag-doped

- TiO₂ loaded on the Pt-carbon spheres. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27(1), 71–78.
- Anajafi, Z., Marandi, M., & Taghavinia, N. (2015). Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanocrystals in different basic pHs and their applications in dye sensitized solar cells. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 70, 113–120.
- Ananth, S., Arumanayagam, T., Vivek, P., & Murugakoothan, P. (2014). Direct synthesis of natural dye mixed titanium dioxide nano particles by sol-gel method for dye sensitized solar cell applications. *Optik*, 125(1), 495–498.
- Ananth, S., Vivek, P., Kumar, G.S., & Murugakoothan, P. (2015). Performance of *Caesalpinia sappan* heartwood extract as photo sensitizer for dye sensitized solar cells. *Spectrochimica Acta A* 137, 345–350.
- Apriliani, A. T., & Kusumawati, Y. (2017). Studi Komputasi Sifat Elektronik Senyawa Turunan Carbazole sebagai Sensitizer pada Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC). *Skripsi*. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Ardianto, R., Nugroho, W. A., & Sutan, S. M. (2015). Uji Kinerja *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC) Menggunakan Lapisan *Capacitive Touchscreen* Sebagai Substrat dan Ekstrak Klorofil *Nannochloropsis Sp.* Sebagai *Dye Sensitizer* dengan Variasi Ketebalan Pasta TiO₂. *Jurnal Keteknikan Pertanian Tropis dan Biosistem*, 3(3), 325–337.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., & Taga, Y. (2001). Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titania. *Science*. 293. 269–271.
- Atkins, P., & Paula, J. D. (2010). *Physical Chemistry, Ninth Edition*. W. H. Freeman and Company: New York.

- Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M., Armstrong, F., Hagerman, M. (2010). Inorganic chemistry fifth edition. New York: W.H. Freeman and Company.
- Boschloo, G., & Hagfeldt, A. (2009). Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* 42, 1819–1826.
- Byrappa, K., & Yoshimura, M. (2001). Handbook of hydrothermal technology: A technology for crystal growth and material processing. USA: Noyes Publications.
- Calogero, G., Yum, J. H., Sinopoli, A., Di Marco, G., Grätzel, M., & Nazeeruddin, M. K. (2012). Anthocyanins and betalains as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 86(5), 1563–1575.
- CH, A., Rao K, V., & Chakra CH, S. (2015). Synthesis and Characterization of MgO/TiO₂ Nanocomposites. *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, 06(06), 2–6.
- Chatwal, G. (1985). *Spectroscopy Atomic and Molecule*. Bombay: Himalaya Publishing House.
- Chen, Z., Dinh, H. N., & Miller, E. (2013). Photoelectrochemical Water Splitting Standards, Experimental Methods, and Protocols. *SpringerBriefs in Energy*. Chapter 5 UV-Vis Spectroscopy, 49-62.
- Cheng, G., Akhtar, M.S., Yang, O-B., & Stadler, F.J. (2016). Nanoprecursor-Mediated synthesis of Mg²⁺-Doped TiO₂ nanoparticles and their application for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16, 744-752.

- Cohen, A. J., Mori-Sánchez, P., & Yang, W. (2012). Challenges for Density Functional Theory. *Chemical Review*, 289-320.
- D'Souza, L. P., Shwetharani, R., Amoli, V., Fernando, C. A. N., Sinha, A. K., & Balakrishna, R. G. (2016). Photoexcitation of neodymium doped TiO₂ for improved performance in dye-sensitized solar cells. *Materials & Design*, 104, 346–354.
- Damayanti, Z.H. (2017). Penelusuran Sifat Elektronik Secara Komputasi Senyawa Betanin dan Turunannya Untuk Aplikasi Zat Warna Pemeka Pada Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC). *Skripsi*. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- DEN (Dewan Energi Nasional). (2012). *Compendium of the National Energy Management of Indonesia*. Diakses di www.den.go.id pada tanggal 10 Desember 2017.
- DEN (Dewan Energi Nasional). (2016). *Indonesia Energy Outlook 2016*, Online Version. Diakses di www.den.go.id pada tanggal 10 Desember 2017.
- Duan, Y., Fu, N., Liu, Q., Fang, Y., Zhou, X., Zhang, J., & Lin, Y. (2012). Sn-Doped TiO₂ Photoanode for Dye-Sensitized Solar Cells. *J.phys.chem.c*, 116(16), 8888–8893.
- Duong, T. T., Choi, H. J., & Yoon, S. G. (2014). Zinc doped TiO₂ blocking layer grown by nanocluster deposition for improved dye-sensitized solar cell performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 591, 1–5.
- Eli, D., Musa, G.P., & Ezra, D. (2016). Chlorophyll and betalain as light-harvesting pigments for nanostructured TiO₂ based Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Energy and Natural Resources*, 5(5), 53-58.

- Ellis, H. (2011). *Characterization of dye-sensitized solar cells*. Sweden: Uppsala Universitet.
- Floudas, Cham . A., & Pardalos, P. M. (2000). *Optimization in Computational Chemistry and Molecular Biology*. Dordrecht: Springer-Science+Business Media B. V.
- Ganta, D., Jara, J., & Villanueva, R. (2017). Dye-sensitized solar cells using Aloe Vera and Cladode of Cactus extracts as natural sensitizers. *Chemical Physics Letters*, 679, 97–101.
- Geetha, M., Suguna, K., & Anbarasan, P. M. (2012). Photoanode Modification in DSSC Using Chromium Doped TiO₂ nanoparticles by sol-gel method. *Arch. Phys. Res.*, 3(4), 303–308.
- Geetha, M., Suguna, K., Prakasam, A., & Anbarasan, P.M. (2013). Growth and characterization of magnesium in TiO₂ nanoparticles for dye sensitized solar cells. *Nano Science and Nano Technology An Indian Journal*, 7(1), 36-40.
- Gong, J., Liang, J., & Sumathy, K. (2012). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 5848–5860.
- Grant, F.A. (1959). Properties of Rutile (Titanium Dioxide). *Reviews of Modern Physic.* 31. 646-650.
- Grätzel, M., & Gerfin, T. (1997). Molecular and Supramolecular Surface Modification of Nanocrystalline TiO₂ Films: Charge-Separating and Charge-Injecting Devices. *Progress in Inorganic Chemistry*, 44, 345-393.

- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., & Pettersson, H. (2010). Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* 110, 6595–6663.
- Haid, S., Marszalek, M., Mishra, A., Wielopolski, M., Teuscher, J., Moser, J.-E., Humphry-Baker, R., Zakeeruddin, S.M., Grätzel, M., Bäuerle, P. (2012). Significant Improvement of Dye-Sensitized Solar Cell Performance by Small Structural Modification in π -Conjugated Donor–Acceptor Dyes. *Adv. Funct. Mater.* 22, 1291–1302.
- Ham, H.W., & Kim, Y.S. (2010). Theoretical study of indoline dyes for dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films, Proceedings of the 2nd International Conference on Microelectronics and Plasma Technology – ICMAP 2009* 518, 6558–6563.
- Hamadani, M., Safaei-Ghomi, J., Hosseini, M., Masoomi, R., & Jabbari, V. (2014). Uses of new natural dye photosensitizers in fabrication of high potential dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27, 733–739.
- Hashmi, S.G., Moehl, T., Halme, J., Ma, Y., Saukkonen, T., Yella, A., Giordano, F., Decoppet, J.D., Zakeeruddin, S.M., Lund, P., Grätzel, M. (2014). A durable metal free SWCNT/PET polymer foil based counter electrode for flexible dye sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2, 19609–19615.
- Hendayana, S., Kodorahman, A., Sumarna, A. A., dan Supritra, A. (1994). *Kimia Analitik Instrument*. Edisi I, hal 156-160.
- Jaafar, H., Ahmad, Z. A., & Ain, M. F. (2017). Effect of Nb-doped TiO₂ photoanode using solid state method with E.

- conferta as sensitizer on the performance of dye sensitized solar cell. *Optik*, 144, 91–101.
- Jelle, B.P. (2013). Solar radiation glazing factors for window panes, glass structures and electrochromic windows in buildings-measurement and calculation. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 116, 291-323.
- Jena, A., Mohanty, S.P., Kumar, P., Naduvath, J., Gondane, V., Lekha, P., Das, J., Narula, H.K., Mallick, S., & Bhargava, P. (2012). Dye Sensitized Solar Cells: A Review. *Trans. Indian Ceram. Soc.* 71, 1–16.
- Jin, E. M., Jeong, S. M., Kang, H.-C., & Gu, H.-B. (2016). Photovoltaic Effect of Metal-Doped TiO₂ Nanoparticles for Dye-Sensitized Solar Cells. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 5(5), Q109–Q114.
- Kim, B.G., Chung, K., Kim, J. (2013). Molecular Design Principle of All-organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. – Eur. J.* 19, 5220–5230.
- Koch, W., & Holthausen, M. C. (2001). *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH.
- Kristianingrum, Susila. 2014. Handout spektroskopi infra merah (Infrared Spectroscopy, IR). Universitas Negeri Yogyakarta.
- Kumar, S.G., & Rao, K.S.R.K. (2014). Polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: from precursor chemistry to nucleation process. *Nanoscale* 6, 11574-11632.

- Kumara, N. T. R. N., Ekanayake, P., Lim, A., Liew, L. Y. C., Iskandar, M., Ming, L. C., & Senadeera, G. K. R. (2013). Layered co-sensitization for enhancement of conversion efficiency of natural dye sensitized solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 581, 186–191.
- Kusumawati, Y. (2015). *Oxide and composite electron transport layers for efficient dye-sensitized solar cells*. Tesis. Paris: Universit e Pierre et Marie Curie.
- Le Bahers, T., Brémond, E., Ciofini, I., & Adamo, C. (2014). The nature of vertical excited states of dyes containing metals for DSSC applications: insights from TD-DFT and density based indexes. *Phys. Chem.* 16, 14435–14444.
- Lim, A., Ekanayake, P., Lim, L. B. L., & Bandara, J. M. R. S. (2016). Co-dominant effect of selected natural dye sensitizers in DSSC performance. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 167, 26–31.
- Lim, A., Kumara, N. T. R. N., Tan, A. L., Mirza, A. H., Chandrakanthi, R. L. N., Petra, M. I., Ming, L.C., Senadeera, G.K.R., & Ekanayake, P. (2015). Potential natural sensitizers extracted from the skin of *Canarium odontophyllum* fruits for dye-sensitized solar cells. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 138, 596–602.
- Lin, A., Qi, D., Ding, H., Wang, L., Xing, M., Shen, B., & Zhang, J. (2017). Carbon-doped titanium dioxide nanocrystals for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Catalysis Today*, 281, 636–641.
- Liu, Q. (2014). Photovoltaic performance improvement of dye-sensitized solar cells based on Mg-doped TiO₂ thin films. *Electrochimica Acta*, 129, 459–462.

- Liu, Q., Zhou, Y., Duan, Y., Wang, M., & Lin, Y. (2013). Improved photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells (DSSCs) by Zn + Mg co-doped TiO₂ electrode. *Electrochimica Acta*, 95(3), 48–53.
- Liu, Y., Ran, H., Fan, J., Zhang, X., Mao, J., & Shao, G. (2017). Fabrication and photovoltaic performance of niobium doped TiO₂ hierarchical microspheres with exposed {001} facets and high specific surface area. *Applied Surface Science*, 410, 241–248.
- Liu, Z., Jian, Z., Fang, J., Xu, X., Zhu, X., & Wu, S. (2012). Low-Temperature Reverse Microemulsion Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Performance of Nanocrystalline Titanium Dioxide. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 1-8.
- Lu, W.-H., Chou, C.-S., Chen, C.-Y., & Wu, P. (2016). Micro- and electronic structure optimization of Ru-doped TiO₂ electrodes for efficient dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 139, 318–327.
- Ludin, N.A., Al-Alwani Mahmoud, A.M., Bakar Mohamad, A., Kadhum, A.A.H., Sopian, K., Abdul Karim, N.S., (2014). Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 31, 386–396.
- Magne, C. (2012). *Optimisation de Couches D'oxyde Nano-structurees pour Applications Aux Cellules Solaires A Colorant*. Doctoral Thesis. Universite Pierre et Marie Curie, p. 21.
- Magne, C., Moehl, T., Urien, M., Grätzel, M., Pauporté, T. (2013b). Effects of ZnO film growth route and nanostructure

- on electron transport and recombination in dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A* 1, 2079–2088.
- Magne, C., Urien, M., Ciofini, I., Tugsuz, T., Pauporté, T. (2012). Amphiphilic acids as co-adsorbents of metal-free organic dyes for the efficient sensitization of nanostructured photoelectrode. *RSC Adv.* 2, 11836–11842.
- Mali, S. S., Shinde, P. S., Betty, C. A., Bhosale, P. N., Lee, W. J., & Patil, P. S. (2011). Nanocoral architecture of TiO_2 by hydrothermal process: Synthesis and characterization. *Applied Surface Science*, 257(23), 9737–9746.
- Marcott, C. (1986). Material Characterization Hand Book vol. 10: Infrared Spectroscopy. USA: ASM International.
- Marques, M. A. L., Maitra, N.T., Nogueira, F.M.S., Gross, E.K.U., dan Rubio, A. (2012). *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*. Berlin: Springer-Verlag.
- Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B.F.E., Ashari-Astani, N., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Nazeeruddin, M.K., & Grätzel, M. (2014). Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nat. Chem.* 6, 242–247.
- Mozaffari, S. A., Saeidi, M., & Rahmanian, R. (2015). Photoelectric characterization of fabricated dye-sensitized solar cell using dye extracted from red Siahkooti fruit as natural sensitizer. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 142, 226–231.
- Muhammad, R.F. (2016). Studi Pengaruh Suhu Substrat terhadap Sifat Listrik dan Sifat Optik Bahan Semikonduktor Lapisan

- Tipis Tin Sulfide (SnS) Hasil Preparasi dengan Teknik Vakum Evaporasi. Skripsi. Yogyakarta: Universitas Negeri Yogyakarta.
- Mulja, H. dan Suharman, S. (1995). Analisis Instrumental. Surabaya: Airlangga University Press, hal 26-48.
- Narayan, M. R. (2012). Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 208–215.
- Nazeeruddin, Md. K., Baranoff, E., Grätzel, M. (2011). Dye-Sensitized solar cells: A brief overview. *Solar Energy*, 85, 1172-1178.
- Nuida, T., Kanai, N., Hashimoto, K., Watanabe, T., Ohsaki, H. (2004). Enhancement of photocatalytic activity using UV light trapping effect. *Vacuum* 74, 729-733.
- Octaviani, T., Guntarti, A., dan Susanti, H. (2014). Penetapan Kadar β -Karoten Pada Beberapa Jenis Cabe (Genus Capsicum) dengan Metode Spektrofotometri Tampak. *Pharmaciana*, Vol. 4, No.2, 101-109.
- Oktavia, L.W (masih dalam tahap proses)
- Ollis, D.F. & Elkabi. (1993). *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Amsterdam: Elsevier.
- Oprea, C. I., Dumbravă, A., Enache, I., Georgescu, A., & Gîrțu, M. A. (2012). A Combined Experimental and Theoretical Study of Natural Betalain Pigment Used in Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 5-13.

- O'Regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature* 353, 737-740.
- Patterson, A.L. (1939). The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* 56, 978–982.
- Prabavathy, N., Shalini, S., Balasundaraprabhu, R., Velauthapillai, D., Prasanna, S., & Muthukumarasamy, N. (2017). Enhancement in the photostability of natural dyes for dye-sensitized solar cell (DSSC) applications: a review. *International Journal of Energy Research*, 41(10), 1372–1396.
- Prasetyowati, R. (2012). Sel surya berbasis titania sebagai sumber energi listrik alternatif. Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA, Universitas Negeri Yogyakarta.
- Pujianto, T.H. (2009). Pengaruh Konsentrasi Natrium Hidroksida dan Temperatur 22 Anil terhadap Struktur Nano dan Tingkat Kristalinitas TiO_2 Nanotubes. *Prosiding. Seminar Material Metalurgi*. Serpong: LIPI.
- Puspitaningrum, T. (2017). Penentuan bandgap dan konduktivitas bahan semikonduktor lapisan tipis $\text{Sn}(\text{S}_{0.8}\text{Te}_{0.2})$ dan $\text{Sn}(\text{S}_{0.6}\text{Te}_{0.4})$ hasil preparasi dengan teknik evaporasi termal. *Skripsi*. Yogyakarta: Universitas Negeri Yogyakarta.
- Qu, X., Hou, Y., Liu, M., Shi, L., Zhang, M., Song, H., & Du, F. (2016). Yttrium doped TiO_2 porous film photoanode for dye-sensitized solar cells with enhanced photovoltaic performance. *Results in Physics*, 6, 1051–1058.
- Rahman, R. (2008). Pengaruh proses pengeringan, anil, dan hidrotermal terhadap kristalinitas nanopartikel TiO_2 hasil

proses sol-gel. Skripsi. Departemen Metalurgi dan Material
Fakutas Teknik Universitas Indonesia.

- Ramanarayanan, R., Nijisha, P., Niveditha, C. V., & Sindhu, S. (2017). Natural dyes from red amaranth leaves as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells. *Materials Research Bulletin*, 90, 156–161.
- Rapsomanikis, A., Sygkridou, D., Voutsinas, E., Stathatos, E. (2016). Transparent quasi-solid state dye-sensitized solar cells sensitized with naturally derived pigment extracted from red seaweed. *Curr. Appl. Phys.* 16, 651–657.
- Roose, B., Pathak, S., & Steiner, U. (2015). Doping of TiO_2 for sensitized solar cells. *Chem. Soc. Rev.*, 44(22), 8326–8349.
- Roy-Mayhew, J.D., Bozym, D.J., Punckt, C., Aksay, I.A. (2010). Functionalized Graphene as a Catalytic Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* 4, 6203–6211.
- Ruhane, T. A., Islam, M. T., Rahaman, M. S., Bhuiyan, M. M. H., Islam, J. M. M., Newaz, M. K., Khan, K.A., Khan, M. A. (2017). Photo current enhancement of natural dye sensitized solar cell by optimizing dye extraction and its loading period. *Optik*, 149, 174–183.
- Sari, R.N. (2016). Preparasi TiO_2 -Tersensitifkan AgCl Pada Kondisi pH Asam dan Aplikasinya sebagai Material Antiburam. *Skripsi*. Yogyakarta: Universitas Negeri Yogyakarta.
- Sastrohamidjojo, H. (1992). *Spektroskopi Inframerah*. Edisi I, Liberty Yogyakarta.
- Sathyajothi, S., Jayavel, R., & Dhanemozhi, A. C. (2017). The Fabrication of Natural Dye Sensitized Solar Cell (Dssc)

- based on TiO₂ Using Henna and Beetroot Dye Extracts. *Materials Today: Proceedings*, 4(2), 668–676.
- Sengupta, D., Mondal, B., & Mukherjee, K. (2015). Visible light absorption and photo-sensitizing properties of spinach leaves and beetroot extracted natural dyes. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 148, 85–92.
- Seymour, R., & Cheng, T. (1986). History of polyolefins: The world's most widely used polymers. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company.
- Shahid, M., Shahid-ul-Islam, Mohammad, F. (2013). Recent advancements in natural dye applications: a review. *J. Clean. Prod.* 53, 310–331.
- Sima, C., Grigoriu, C., Antohe, S. (2010). Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO. *Thin Solid Films, Special Section: Romanian Conference on Advanced Materials 2009* 519, 595–597.
- Simonescu, C. M. (2012). Application of FTIR Spectroscopy in Environmental Studies. *Advanced Aspects of Spectroscopy*, 49-84.
- Susilowati, P. (2016). Sintesis dan Karakterisasi TiO₂ Terdadah Nitrogen Melalui Metode Hidrotermal dengan Variasi Suhu dan Kalsinasi. Skripsi. Jurusan Pendidikan Kimia FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta.
- Sutrisno, H. (2009). Tinjauan Mikrostruktur Kereaktifan Anatas dan Rutil Sebagai Material Superfotohidrofil Permukaan. *Prosiding*. FMIPA UNY.

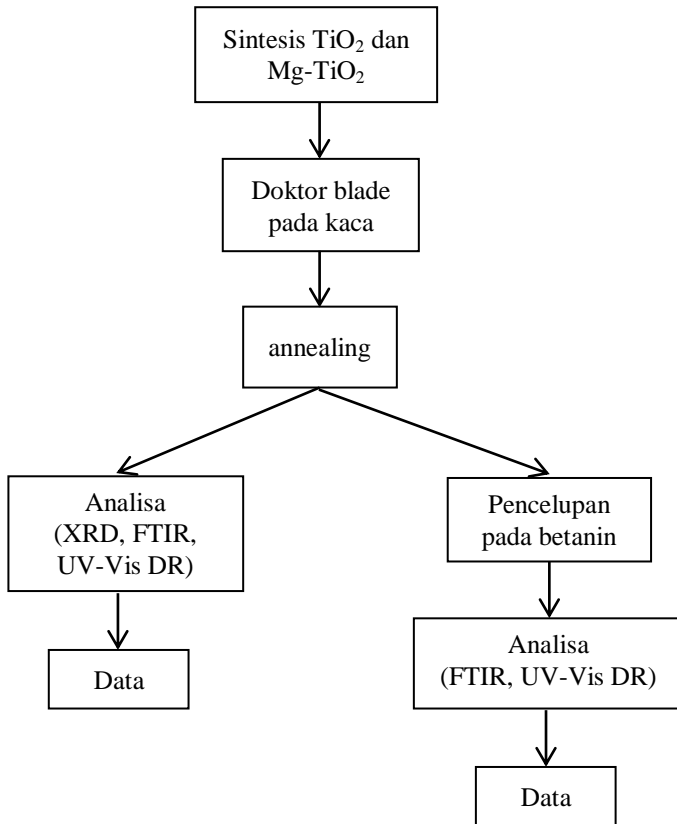
- Tams, C., & Enjalbert, N. (2009). The Use of UV/Vis/NIR Spectroscopy in the Development of Photovoltaic Cells. *PerkinElmer*.
- Tang, H., Prasad, K., Sanjines, R., Schmidt, P.E. & Levy, F. (1994). Electrical and Optical Properties of TiO₂ Anatase Thin Films. *Journal of Applied Physics*. 75. 2042-2047.
- Tanyi, A. R., Rafieh, A. I., Ekaneyaka, P., Tan, A. L., Young, D. J., Zheng, Z., Vijila, C., Subramanian, G.S., Chandrakanthi, R. L. N. (2015). Enhanced efficiency of dye-sensitized solar cells based on Mg and La co-doped TiO₂ photoanodes. *Electrochimica Acta*, 178, 240–248.
- Weerasinghe, H.C., Huang, F., Cheng, Y.B. (2013). Fabrication of flexible dye sensitized solar cells on plastic substrates. *Nano Energy* 2, 174–189.
- West, A.R. (1984). *Solid State Chemistry and its Applications*. Singapura: John Wiley & Sons
- Widyawati, N. (2012). Analisis pengaruh heating rate terhadap tingkat kristal dan ukuran butir lapisan tipis BZT yang ditumbuhkan dengan metode sol-gel. Skripsi. Jurusan Fisika FMIPA Universitas Sebelas Maret.
- Yalçın, Y., Kiliç, M., & Çinar, Z. (2010). Fe⁺³-doped TiO₂: A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 469-477
- Yanagisawa, K. & Ovenstone, J. (1999). Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(37), 7781-7787.

- Yates, J. T., Linsebigler, A. L., & Guangquan, L. (1995). Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Review*. 95(3): 735-758.
- Young, D. C. (2001). *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. New York: John Wiley & Son.
- Yuwono, A.H., Liu, B., Xue, J., Wang, J., Elim, H.I., Ji, W., Ling, Y., White, T.J. (2004). Controlling the crystallinity and nonlinear optical properties of transparent TiO₂-PMMA nanohybrids. *Journal of Material Chemistry* 14, 2978-2987.
- Zhang, D., Lanier, S.M., Downing, J.A., Avent, J.L., Lum, J., McHale, J.L. (2008). Betalain pigments for dye-sensitized solar cells. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 195, 72-80.
- Zhang, J., Kusumawati, Y., & Pauporté, T. (2016). Dye-Sensitized Solar Cells Based on TiO₂ Nanotube and Shelled Arrayed Structures. *Electrochimica Acta*, 201, 125–133.
- Zhang, Y.C., Wang, H., Xu, H.Y., Wang, B., Yan, H., Ahniyaz, A., Yoshimura, M. (2003). Low-temperature hydrothermal synthesis of spinel-type lithium manganese oxide nanocrystallites. *Solid State Ionics* 158, 113-117.
- Zhang, Z., Li, G., Cui, Z., Zhang, K., Feng, Y., & Meng, S. (2016). Influence of difference quantity La-doped TiO₂ photoanodes on the performance of dye-sensitized solar cells: A strategy for choosing an appropriate doping quantity. *Journal of Solid State Chemistry*, 237, 242–247.

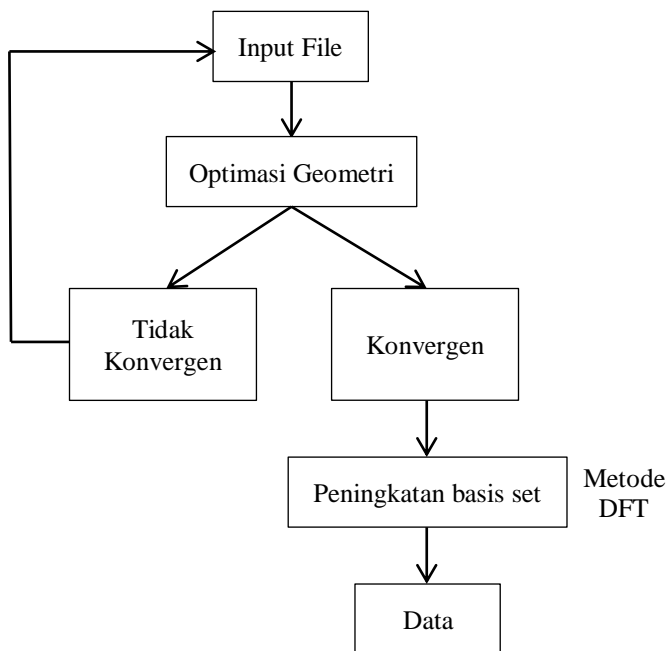
LAMPIRAN

A. SKEMA KERJA

A.1 Eksperimen



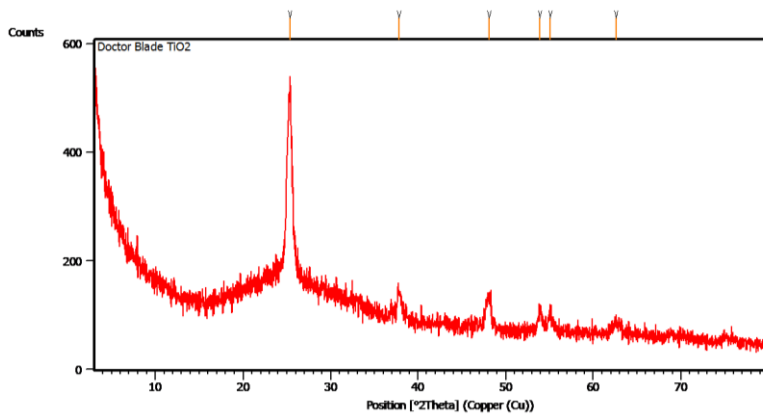
A.2 Komputasi



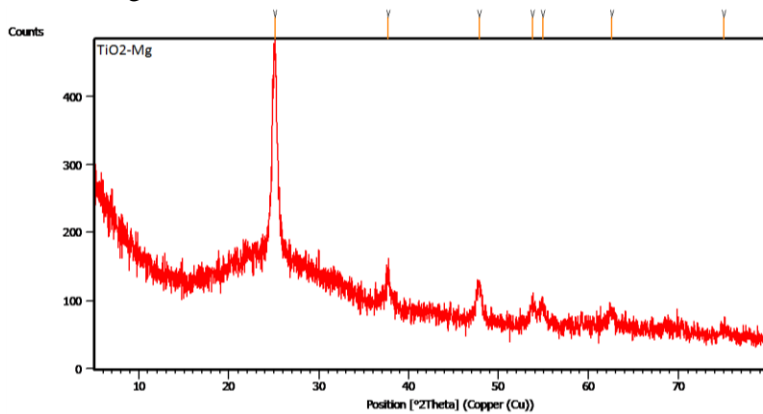
B. HASIL KARAKTERISASI

B.1 *X-ray Diffraction (XRD)*

a. TiO_2

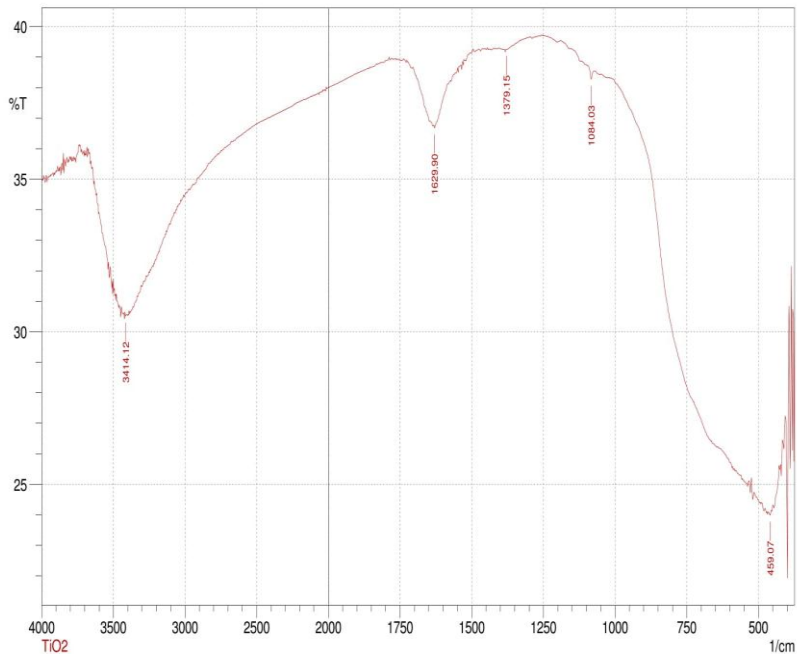


b. Mg-TiO_2

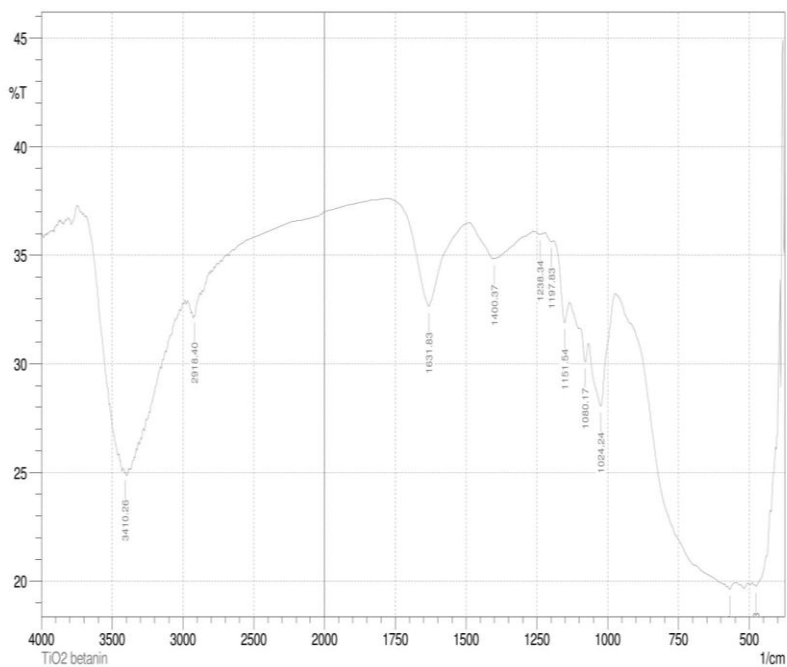


B.2 Fourier Transform Infrared (FTIR)

a. TiO_2

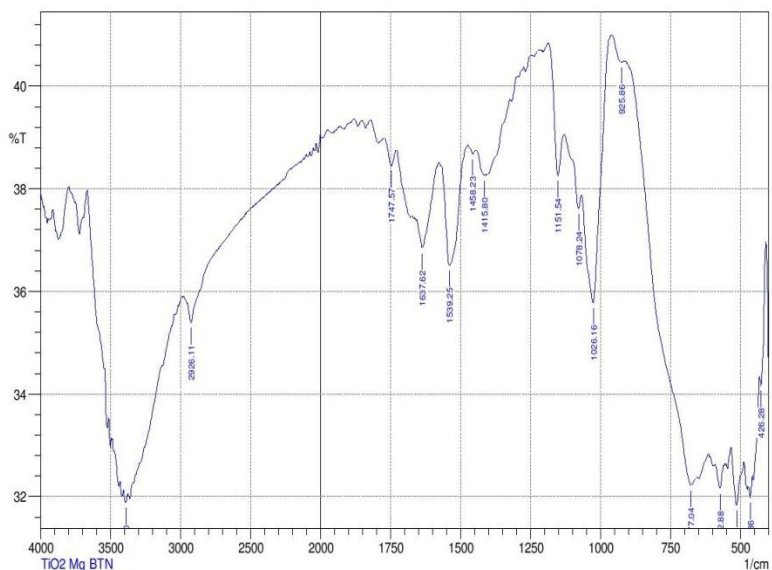


b. TiO₂ betanin



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	476.43	19.76	0.322	480.29	426.28	37	0.929
2	569.02	19.626	0.159	574.81	549.73	17.639	0.03
3	1024.24	28.067	3.918	1066.67	974.08	48.271	2.56
4	1080.17	30.08	1.146	1097.53	1068.6	14.809	0.211
5	1151.54	31.888	1.787	1192.05	1134.18	27.388	0.433
6	1197.83	35.625	0.107	1222.91	1192.05	13.772	0.023
7	1238.34	35.959	0.104	1255.7	1222.91	14.546	0.022
8	1400.37	34.851	0.018	1402.3	1388.79	6.178	0.003
9	1631.83	32.658	4.402	1766.85	1491.02	124.276	5.317
10	2918.4	32.195	0.123	2922.25	2879.82	20.571	-0.004
11	3410.26	24.943	0.107	3423.76	3406.4	10.426	0.006

c. Mg-TiO₂ betanin



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	426.28	34.168	0.834	432.07	408.92	10.522	0.149
2	464.86	31.977	0.32	472.58	457.14	7.604	0.029
3	513.08	31.832	0.993	534.3	488.01	22.705	0.302
4	572.88	32.151	0.456	592.17	561.3	15.11	0.091
5	677.04	32.221	0.812	914.29	655.82	115.684	1.843
6	925.86	40.465	0.131	960.58	916.22	17.34	0.038
7	1026.16	35.777	3.321	1068.6	960.58	45.543	1.851
8	1078.24	37.613	0.443	1130.32	1068.6	25.674	0.058
9	1151.54	38.256	1.453	1188.19	1130.32	23.425	0.357
10	1415.8	38.262	0.197	1444.73	1400.37	18.433	0.055
11	1458.23	38.676	0.091	1465.95	1444.73	8.743	0.01
12	1539.25	36.509	2.072	1570.11	1475.59	40.159	1.136
13	1637.62	36.837	0.838	1656.91	1577.82	33.659	0.385
14	1747.57	38.451	0.402	1770.71	1730.21	16.718	0.094
15	2926.11	35.389	0.68	2980.12	2150.7	355.779	-0.553
16	3392.9	31.881	0.209	3408.33	3377.47	15.283	0.048

C. KOMPUTASI

C.1. Input File

%nproc=4

→ limit maksimum
proses perhitungan

#P GFINPUT IOP(6/7=3) B3LYP/6-31G* opt test

→ kode perintah (penjelasan
ada di bawah)

betanin TiO₂

→ judul

0 1

→ kiri= total muatan=0;
total multiplisitas= 1

C 2.58400 0.90887 -1.13661

C 1.51544 1.58865 -0.61447

C 3.93051 1.26299 -0.80795

N 1.66152 2.67863 0.20409

C 4.07847 2.32680 0.26499

C 2.93139 3.36649 0.21302

C 0.14479 1.05439 -0.48436

} koordinat molekul, dapat
ditulis dalam koordinat
kartesian atau Z-matriks

.....

Penjelasan tentang kode perintah:

#P GFINPUT IOP(6/7=3) : kode untuk hasil output yang dapat

divisualisasikan dengan beberapa software visualisasi

B3LYP : teori level yang digunakan dalam perhitungan molekul

6-31G* : basis set untuk semua molekul

opt test : kode instruksi untuk optimasi molekul

C.2. Output File

File hasil perhitungan terdiri dari:

- membaca input file
- kekonvergenan
- koordinat akhir
- nilai eigen

.....

betanin TiO2

Symbolic Z-matrix:

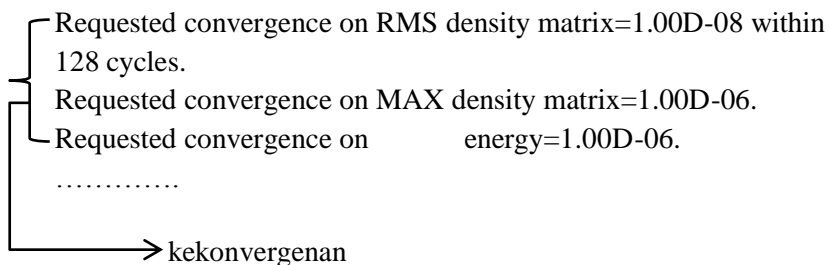
Charge = 0 Multiplicity = 1

C	2.584	0.90887	-1.13661	} input file
C	1.51544	1.58865	-0.61447	
C	3.93051	1.26299	-0.80795	
N	1.66152	2.67863	0.20409	
C	4.07847	2.3268	0.26499	
C	2.93139	3.36649	0.21302	
C	0.14479	1.05439	-0.48436	

.....

Stoichiometry C24H34N2O41Ti12

.....



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.583991	0.908862	-1.136636
2	6	0	1.515433	1.588646	-0.614491
3	6	0	3.930500	1.262983	-0.807974
4	7	0	1.661506	2.678624	0.204061
5	6	0	4.078457	2.326795	0.264968
6	6	0	2.931375	3.366486	0.212997
7	6	0	0.144795	1.054370	-0.484203

.....

Alpha occ. eigenvalues -- -0.28022 -0.26520 -0.25954
-0.23697 -0.23362

Alpha occ. eigenvalues -- -0.22097 -0.20816

Alpha virt. eigenvalues -- -0.12892 -0.11201 -0.11099
-0.10272 -0.10000

Alpha virt. eigenvalues -- -0.09401 -0.09118 -0.08848
-0.08606 -0.08313

.....

BIODATA PENULIS



Penulis bernama Nanik Ismi Oktavianti lahir di Pamekasan pada tanggal 18 Oktober 1996. Penulis merupakan anak pertama dari tiga bersaudara. Penulis pernah menempuh pendidikan di TK Al-Hidayah, SDN Tanjung 3, MTsN 1 Pamekasan, dan SMAN 1 Pamekasan. Penulis melanjutkan pendidikan tinggi di Departemen Kimia Fakultas Ilmu Alam (FIA) Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) melalui jalur SBMPTN pada tahun 2014 dan terdaftar sebagai mahasiswa Kimia ITS dengan NRP 01211440000074. Penulis pernah melakukan kerja praktik di Biro *Center of Research* PT. Semen Indonesia (Persero) Tbk. Gresik, Jawa Timur. Penulis juga aktif di organisasi Himpunan Mahasiswa Kimia ITS sebagai staff Departemen Riset dan Teknologi periode 2015/2016. Penulis menyelesaikan pendidikan S1 di Departemen Kimia FIA ITS dengan mengambil tugas akhir yang berjudul “Pengaruh Mg Terhadap Interaksi TiO_2 dan Betanin Melalui Studi Eksperimen dan Komputasi Untuk Aplikasi Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC)” yang dibimbing oleh Dr. Yuly Kusumawati, M.Si. Penulis dapat diajak berdiskusi mengenai tugas akhir maupun topik lainnya dan dapat dihubungi melalui email ismi.nanik18@gmail.com.